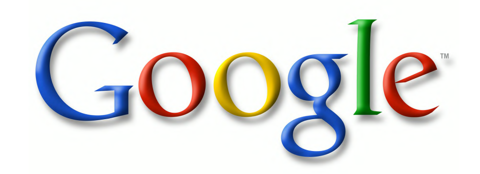
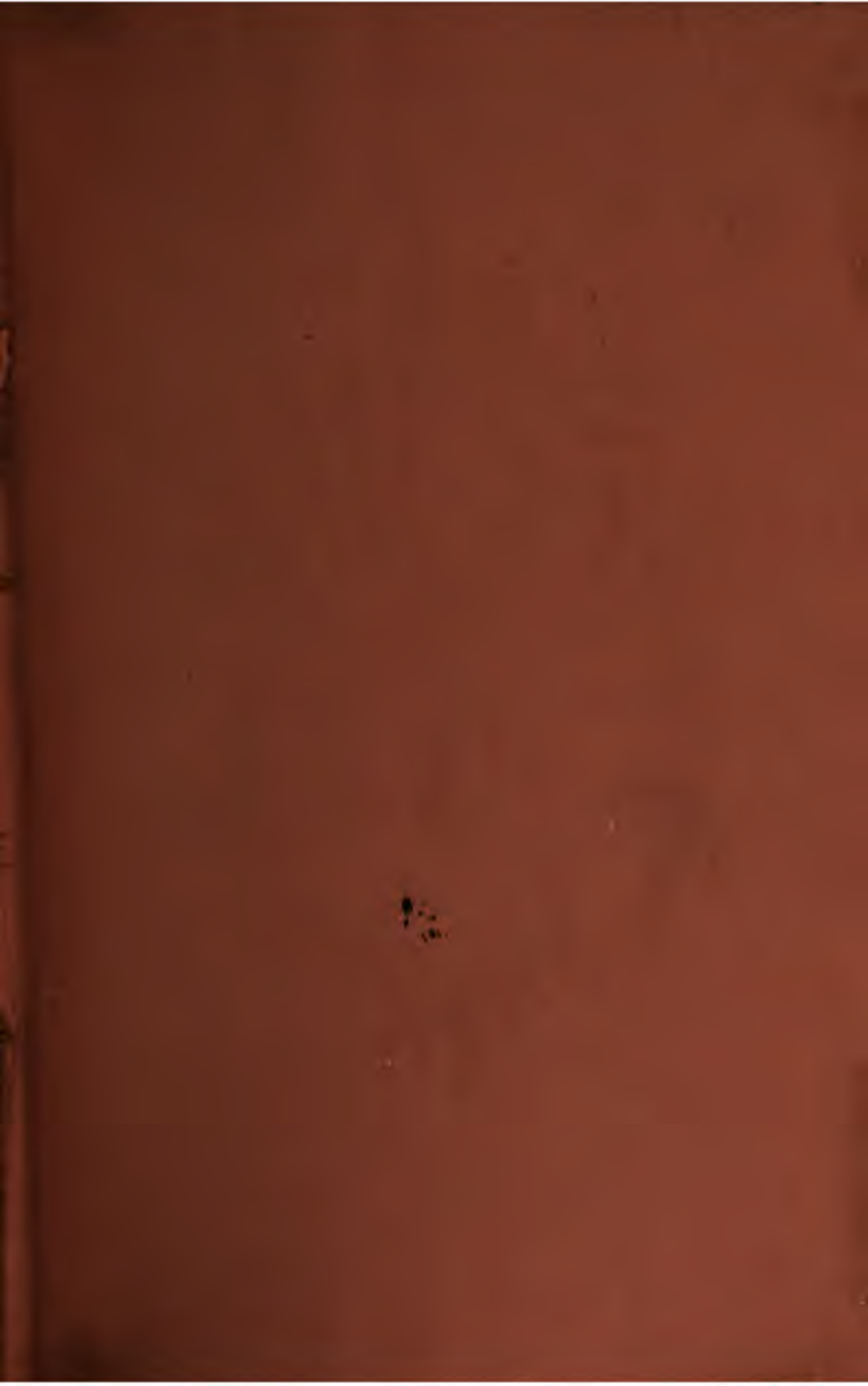



WIDENER LIBRARY
HX 66DL A









Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1867.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1869.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, Al. Naumann, K. Zöppritz

herausgegeben von

Heinrich Will.

Für 1867.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1869.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1867.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1869.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet :

Prof. Engelbach, außer der Zusammenstellung der Litteratur, den Bericht über unorganische Chemie, über einzelne Theile der organischen und analytischen Chemie, über technische Chemie und Krystallographie;

Dr. Naumann den Bericht über allgemeine und physikalische Chemie mit Einschluß der Electrocapillarwirkungen;

Prof. Zöppritz die Abschnitte über optisch-chemische Untersuchungen, Magnetismus und theilweise über Electrochemie;

Prof. Will, außer der Redaction des Ganzen, den Bericht über organische Chemie, analytische Chemie, Mineralogie und chemische Geologie.

H. Will.

Ward Fund

1869 Jan'y 25 pp 1-400
June 19 pp 401-960
Dec 9 pp 961-1117

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet:

Prof. **Engelbach**, aufser der Zusammenstellung der Litteratur, den Bericht über unorganische Chemie, über einzelne Theile der organischen und analytischen Chemie, über technische Chemie und Krystallographie;

Dr. **Naumann** den Bericht über allgemeine und physikalische Chemie mit Einschlufs der Electrocapillarwirkungen;

Prof. **Zöppritz** die Abschnitte über optisch-chemische Untersuchungen, Magnetismus und theilweise über Electrochemie;

Prof. **Will**, aufser der Redaction des Ganzen, den Bericht über organische Chemie, analytische Chemie, Mineralogie und chemische Geologie.

H. Will.

Ward Fund

1869 Jany 25 pp 1-400
June 19 pp 401-960
Octr 9 pp 961-1117

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet:

Prof. Engelbach, außer der Zusammenstellung der Litteratur, den Bericht über unorganische Chemie, über einzelne Theile der organischen und analytischen Chemie, über technische Chemie und Krystallographie;

Dr. Naumann den Bericht über allgemeine und physikalische Chemie mit Einschluß der Electrocapillarwirkungen;

Prof. Zöppritz die Abschnitte über optisch-chemische Untersuchungen, Magnetismus und theilweise über Electrochemie;

Prof. Will, außer der Redaction des Ganzen, den Bericht über organische Chemie, analytische Chemie, Mineralogie und chemische Geologie.

H. Will.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault. — Paris.
Ann. min.	„	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. néerland.	„	Archives néerlandaises des sciences exacter et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences a Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von L. Bley u. H. Ludwig. — Hannover.
Berl. Acad. Ber.	„	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. soc. chim.	„	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le compte rendu des travaux de la société et l'analyse des mémoires de chimie pure et appliquée; par M. M. Ch. Barreswil, J. Bouís, Ch. Friedel, E. Kopp, Fr. Leblanc, A. Scheurer-Kestner et A. Wurtz.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Chem. News	„	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. Soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.
Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw.	bedeutet :	Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.
Jahrb. geolog. Reichsanst.	bedeutet :	Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt. — Wien.
Jahrb. Min.	bedeutet :	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.
Instit.	„	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. pharm.	„	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Henry, F. Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Buignet, Gobley, L. Soubeiran et Poggiale. — Paris.
J. pr. Chem.	„	Journal für practische Chemie, herausgegeben von O. L. Erdmann u. G. Werther. — Leipzig.
Laborat.	„	The Laboratory; a weekly record of scientific research. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Medicin.-chem. Unters. bedeutet : Medicinisch-chemische Untersuchungen. Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Tübingen; von F. Hoppe-Seyler. — Berlin.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N Rep. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by D. Brewster, R. Kane and W. Francis. — London.

Photograph. Arch. „ Photographisches Archiv; herausgegeben von P. Liesegang. — Berlin.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Berlin.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Casselmann.

Scheik. Bidrag. „ Scheikundige Bidragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam; uitgegeven door J. W. Gunning. — Amsterdam und Utrecht.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts, conducted by B. Silliman and J. D. Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet: Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie; herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Wien. Anz. „ Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften; mathematisch - naturwissenschaftliche Klasse. — Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitsch. Chem. „ Zeitschrift für Chemie; herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. — Göttingen.

Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte zu Grund :

Element	Zeichen und Gewicht
Aluminium	Al=13,7 Al=27,4
Antimon	Sb=122
Arsen	As=75
Baryum	Ba=68,5 Ba=137
Beryllium	Be=4,7 [1] Be=7,0 [2]
Blei	Pb=103,5 Pb=207
Bor	B=11
Brom	Br=80
Cadmium	Cd=56 Cd=112
Cäsium	Cs=133
Calcium	Ca=20 Ca=40
Cerium	Ce=46 Ce=92
Chlor	Cl=35,5
Chrom	Cr=26,1 Cr=52,2
Didym	Di=47,5 Di=95
Eisen	Fe=28 Fe=56
Erbium	Er=56,3
Fluor	Fl=19
Gold	Au=197
Indium	In=35,9 [3]
Jod	J=127
Iridium	Ir=99 Ir=198
Kalium	K=39,1
Kobalt	Co=29,4 Co=58,8
Kohlenstoff	C=6 C=12
Kupfer	Cu=31,7 Cu=63,4
Lanthan	La=46,8 La=93,6
Lithium	Li=7
Magnesium	Mg=12 Mg=24
Mangan	Mn=27,5 Mn=55
Molybdän	Mo=48 Mo=96
Natrium	Na=23
Nickel	Ni=29,4 Ni=58,8
Niobium	Nb=47 [4] Nb=94 [5]
Osmium	Os=99,6 Os=199,2
Palladium	Pd=53,3 Pd=106,6
Phosphor	P=31
Platin	Pt=98,7 Pt=197,4
Quecksilber	Hg=100 Hg=200
Rhodium	Rh=52,2 Rh=104,4
Rubidium	Rb=85,4
Ruthenium	Ru=52,2
Sauerstoff	O=8 O=16
Schwefel	S=16 S=32
Selen	Se=39,7 Se=79,4
Silber	Ag=108
Silicium	Si=14 [6] Si=21 [7] Si=28 [8]
Stickstoff	N=14
Strontium	Sr=43,8 Sr=87,6
Tantal	Ta=72,8 [9] Ta=182 [10]
Tellur	Te=64 Te=128
Terbium	Tb
Thallium	Tl=204
Thorium	Th=57,86 [11] Th=115,72 [12]
Titan	Ti=25 Ti=50
Uran	U=60
Vanadium	V=51,3 [13]
Wasserstoff	H=1
Wismuth	Bi=210
Wolfram	W=92 W=184
Yttrium	Y=30,8 Y=61,6
Zink	Zn=32,6 Zn=65,2
Zinn	Sn=59 Sn=118
Zirkonium	Zr=22,4 [14] Zr=33,6 [15] Zr=44,8 [16] Zr=89,6 [17]

1) Wenn Beryllerde = BeO. — 2) Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — 3) Wenn Indiumoxyd = InO. — 4) Wenn Niobsäure = Nb_2O_3. — 5) Wenn Niobsäure = Nb_2O_5. — 6) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — 7) Wenn Kieselsäure = SiO_3. — 8) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — 9) Wenn Tantalsäure = TaO_2. — 10) Wenn Tantalsäure = Ta_2O_5. — 11) Wenn Thorerde = ThO. — 12) Wenn Thorerde = ThO_2. — 13) Wenn Vanadinsäure = V_2O_5. — 14) Wenn Zirkonerde = ZrO. — 15) Wenn Zirkonerde = Zr_2O_3. — 16) Wenn Zirkonerde = ZrO_2. — 17) Wenn Zirkonerde = ZrO_2.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.



Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, Al. Naumann, C. Zöppritz

herausgegeben von

Heinrich Will.

Für 1867.

Erstes Heft.

Ausgegeben am 14. November 1868.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1868.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

A. Knop (1) resümirt die allgemeinen Resultate, welche Er bei Untersuchungen über das Wachsthum der Krystalle (des regulären Systems) erhalten hat, in folgenden Sätzen. Die geometrisch und mechanisch möglichen einfachsten Gleichgewichtslagen der Molecüle können durch Molecularlinien ausgedrückt werden, welche gleichzeitig auch die Wachsthumsrichtungen der Krystalle, d. h. die Richtungen der gröfsten Anziehung der Atome sind. Im regulären System fallen diese Molecularlinien mit den octaëdrischen Hauptaxen, den trigonalen und den rhombischen Zwischenaxen zusammen. Da dieselben Atome bei gleicher oder wechselnder Anzahl verschiedenartige Molecüle bilden können, so ist auch denkbar, dafs jede Substanz in jedem System krystallisiren kann und nur die Constanz der besonderen Bedingungen der Krystallbildung scheint die Zahl der vorkommenden Fälle von Pleomorphie zu beschränken. Die Wachsthumsrichtungen der Krystalle sind mit den

(1) In Seiner Schrift : Molecularconstitution und Wachsthum der Krystalle. Mit 48 Holzschnitten. Leipzig 1867, in welcher auch eine Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über die Molecularconstitution der Krystalle gegeben ist. Eine kurze Inhaltsanzeige derselben findet sich in Jahrb. Min. 1867, 861.

Krystallkunde.

Gleichgewichtslagen der Molecüle veränderlich. Hat das Wachsthum eines Krystalls in der Richtung einer Art von Axen stattgefunden, so kann derselbe nicht in einer Lösung derselben Substanz weiter wachsen, wenn diese eine andere Wachsthumsrichtung bedingt; auch können isomorphe Körper unter so verschiedenen Bedingungen sich ebensowenig mischen als übereinander fortwachsen. Die Isomorphie hängt demnach von gleicher Art des Wachsthums ab. Auch die Zwillingsbildung steht mit der Wachsthumsart der Krystalle in directem Zusammenhang (die Zwillingsaxen erscheinen als Molecularlinien); dagegen ist zwischen den Wachsthumsrichtungen und der Spaltbarkeit der Krystalle ein einfaches Abhängigkeitsverhältnifs nicht erkennbar.

L. Sohncke (1) hat theoretische Untersuchungen über die Gruppirung der Molecüle in den Krystallen mitgetheilt.

G. Werner (2) legte Betrachtungen dar über die Bedeutung der Krystallflächenumrisse und ihre Beziehungen zu den Symmetrieverhältnissen der Krystallsysteme.

Zech (3) hat den Schlufs Seiner Mittheilungen (4) über die physikalischen Eigenschaften der Krystalle geliefert. Eingehender ist derselbe Gegenstand von A. Schrauf (5) in einer besonderen Schrift auf Grund eigener Untersuchungen behandelt worden.

C. Pape (6) hat zur Vervollständigung Seiner früheren Beobachtungen (7) die Verwitterungserscheinungen bei einem triklinometrisch krystallisirten Körper untersucht. Das schwefels. Kupferoxyd verwittert bei 48 bis 50° unter Bildung elliptischer Flecken, die auf den verschiedenen Flächen vollkommenen Parallelismus ihrer Richtungen

(1) Pogg. Ann. CXXXII, 75; Vgl. auch Frankenheim's Bemerkungen Pogg. Ann. CXXXII, 632. — (2) Jahrb. Min. 1867, 129. — (3) Würtemb. Jahreshefte 1866, 207. — (4) Jahresber. f. 1866, 8. — (5) Lehrbuch der physikalischen Mineralogie, II. Bd. Wien 1868. — (6) Pogg. Ann. CXXXIII, 364; Zeitschr. Chem. 1867, 353; mit Abbildung. — (7) Jahresber. f. 1865, 5.

Krystallkunde.

aber sehr abweichendes Axenverhältniſs zeigen und aus deren Combinirung sich für das im Innern des Krystalls sichtbare Verwitterungsellipsoïd das Axenverhältniſs a : b : c = 0,5403 : 0,3963 : 1 berechnet. Diese chemischen Axen (1) fallen mit einem rechtwinkeligen krystallographischen Axensystem, welches sich für das schwefels. Kupferoxyd mit dem Parameterverhältniſs a : b : c (Hauptaxe) = 0,3755 : 1 : 0,2778 annehmen läſst, zusammen, und zwar die kleinste chemische Axe mit der gröſsten krystallographischen und umgekehrt. Pape sieht in der Einfachheit der Indices, welche sich mit dem angegebenen krystallographischen Axenkreuz für die zahlreichen Flächen des Kupfervitriols ergeben und bezüglich deren Berechnung wir auf Seine Mittheilung verweisen, einen genügenden Beweis dafür, daſs die Annahme eines rechtwinkeligen Axensystems für diese Substanz wie für die als triklinometrisch betrachteten Krystalle überhaupt eine naturgemäſse ist.

Beziehungen zwischen Krystallform u. Zusammensetzung.

V. v. Lang (2) kommt bei einer Reihe von kystallographisch-optischen Bestimmungen mit Rücksicht auf isomorphe und homologe Verbindungen zu dem Ergebniſs, daſs bei einer und derselben Salzreihe die Gleichheit der Krystallform und die Aehnlichkeit der optischen Eigenschaften für diejenigen Salze, deren Basen in der Regel als isomorph betrachtet werden, von der Gröſse der electronegativen Atomgruppe abzuhängen scheint (3). Gleiche Krystallform und übereinstimmende optische Eigenschaften finden sich bei den weins. Salzen der Alkalien und des Thalliums ($\mathrm{G_4H_4\Theta_6}$ = 148), gleiche Krystallform und abweichende optische Eigenschaften bei den schwefels. Salzen dieser Basen ($\mathrm{S\Theta_4}$ = 96); abweichende Krystallform und optische Eigenschaften bei den salpeters. Salzen ($\mathrm{N\Theta_3}$ = 62), wenn diese nicht auf Dimorphismus beruhen (4). — Die einzel-

(1) Jahresber. f. 1865, S. — (2) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 408; Zeitschr. Chem. 1867, 450. — (3) Vgl. Marignac, Jahresber. f. 1864, 228. — (4) Für dieselben Mengen der Metalle, welche in dem Molecül der

Beziehungen zwischen Krystallform u. Zusammensetzung.

nen krystallographischen Bestimmungen sind in diesem Berichte an ihrem Orte eingeschaltet, bezüglich der optischen verweisen wir auf die Abhandlung.

A. Schrauf (1) bespricht in einer vorläufigen Notiz einige Consequenzen, welche sich aus Seinen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Fortpflanzung des Lichts in der Materie und der Molecularstructur derselben ergeben. Da die optischen Atomzahlen [welche Zahl und Gröfse der in einem Molecül enthaltenen optischen Atome ausdrücken (2)] bei ähnlichen chemischen Grundstoffen gleiche oder multiple Reihen bilden, so schliefst Schrauf, dafs die Molecüle ähnlicher Elemente entweder aus einer gleichen Anzahl physikalischer Atome (einer Urmaterie), deren Gröfse in einfach multiplem Verhältnifs variirt, oder aus gleich grofsen Atomen in multipler Anzahl bestehen. Er findet ferner, dafs das Verhältnifs dieser Atomzahlen im Molecül dem Verhältnifs der Krystallaxen (wenn diese rechtwinkelig angenommen werden) im Krystallmolecül entspricht, und dafs sich demnach das Parameterverhältnifs aus den optischen Atomzahlen berechnen läfst. Bezüglich der Art dieser Berechnung, die Schrauf durch einige Beispiele erläutert, verweisen wir auf die Notiz.

J. D. Dana (3) hat Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der chemischen Constitution veröffentlicht. Er findet, dafs in dem Molecül der quadratisch krystallisirten Sustanzen 2, 4 oder n . 4 Atome negativer Elemente, in dem der hexagonal krystallisirenden 3 oder n . 3 Atome und in dem der regulär krystallisirenden 1, 2, 3, 4 oder n . 3, n . 4 Atome enthalten sind, entsprechend der doppelten Beziehung des Würfels (als gleichaxiges quadratisches Prisma und als Rhomboëder von 90°) zu den beiden anderen Krystallsystemen. Die

normalen weins. und schwefels. Salze enthalten sind, beträgt der Salpetersäurerest $2 . N\Theta_3 = 124$. — (1) Pogg. Ann. CXXX, 433. — (2) Jahresber. f. 1865, 85. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 89.

Beziehungen zwischen Krystallform u. Zusammensetzung.

Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel sucht Dana durch Polymerie (durch die Annahme einer multiplen oder submultiplen Formel) oder durch die Hypothese zu erklären, daſs ein Theil der Elemente einer Verbindung ohne Einfluſs auf die Krystallform sein kann. Er schlieſst aus der hexagonalen Krystallform des Zinkoxyds, daſs die Constitution desselben durch die Formel Zn_3O_3 auszudrücken ist; auch dem hexagonal krystallisirten Schwefelzink (Wurtzit) komme die Formel Zn_3S_3, der regulär krystallisirenden Blende die Formel ZnS zu. Das regulär krystallisirende Kupferoxyd soll die Formel CuO, das rhombische die Formel Cu_2O_2 haben, entsprechend der Titansäure im Brookit, mit welchem das letztere homöomorph ist. Die Quotienten, welche sich ergeben, wenn man die Formeln RO, R_2O_3, RO_2, RO_3, RO_5 auf gleichen Sauerstoffgehalt reducirt, nämlich :

R $^2/_3$R $^1/_2$R $^1/_3$R $^1/_5$R, bezeichnet Dana als

αR βR γR δR εR

und betrachtet sie als selbstständig und isomorph auftretende Zustände. Es bedingen

$R_\alpha O$	$R_\beta O$	$R_\gamma O$	—	—	reguläre
$2[R_\alpha O]$	$2[R_\beta O]$	$2[R_\gamma O]$	—	—	tetragonale
$3[R_\alpha O]$	$3[R_\beta O]$	$3[R_\gamma O]$	—	—	hexagonale

Krystallform. Wenn demnach wirklich regulär krystallisirtes Eisenoxyd existirt, so müſste dasselbe die Formel $Fe_\beta O$ haben. — Bezüglich einer Klassification der Elemente und einer eben solchen der Silicate, welche Dana (1) auf Grund dieser Ansichten entworfen hat, verweisen wir auf die Abhandlung.

Künstliche Darstellung krystallisirter Mineralien.

G. Lechartier (2) hat nach dem Verfahren, welches H. Sainte-Claire Deville und Caron (3) zur künst-

(1) Sill. Am. J. [2] XLIV, 252, 398; XLV, 109. — (2) Compt. rend. LXV, 172; Bull. soc. chim. [2] VIII, 334; Zeitschr. Chem. 1867, 563; Phil. Mag. [4] XXXIV, 223. — (3) Jahresber. f. 1858, 72; f. 1863, 145; f. 1865, 2. Vgl. auch über die Bildung solcher Verbindungen auf nassem Wege Jahresber. f. 1860, 72; f. 1864, 130.

Künstliche Darstellung krystallisirter Mineralien.

lichen Nachbildung krystallisirter natürlicher Phosphate befolgten, einige correspondirende Arsensäure-Verbindungen dargestellt. Die arsens. Salze lösen sich in dem geschmolzenen Chlormetall derselben Base leicht auf und liefern bei der Abkühlung krystallisirte Chloro-Arseniate, oder bei gleichzeitiger Anwendung von Fluormetall Fluor und Chlor enthaltende Verbindungen, welche durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser und durch Abschlämmen der (bei Zusatz von Fluormetall aus dem Porcellantiegel abgeschiedenen) amorphen Substanz isolirt werden können (Kohlentiegel sind wegen ihrer Einwirkung auf die Arsensäure nicht anwendbar). Lechartier erhielt die folgenden Verbindungen :

dem Apatit entsprechend	dem Wagnerit entsprechend
$3 (AsO_5, 3 CaO) + CaCl$ (sp. G. 3,55)	$AsO_5, 3 CaO + CaCl$
$3 (AsO_5, 3 CaO) + Ca^{Fl}_{Cl}$	$AsO_5, 3 MgO + MgCl$ (sp. G. 3,45)
$3 (AsO_5, 3 PbO) + PbCl$ (sp. G. 3,73)	$AsO_5, 3 MgO + Mg^{Cl}_{Fl}$
$3 (AsO_5, 3 SrO) + SrCl$	$AsO_5, 3 MnO + MnCl$
$3 (AsO_5, 3 BaO) + BaCl$	

Alle diese Chloro-Arseniate stimmen, wie in ihrer Zusammensetzung, so auch in ihrer Krystallform und der Abhängigkeit derselben von der Natur des basischen Oxyds mit den entsprechenden phosphors. Salzen überein. Die Kalk-, Baryt- und Bleiverbindungen werden dnrch Schmelzen einer Mischung des arsens. Salzes mit dem Chlor-(Fluor-) Metall erhalten; die des Strontians, der Magnesia und des Mangans in besseren Krystallen durch Erhitzen von arsens. Ammoniak mit einem Ueberschufs des Chlormetalls. Die Mischung des arsens. Kalks mit Chlorcalcium liefert bei sehr hoher Temperatur geschmolzen den Arsensäure-Apatit, bei möglichst niedriger die dem Wagnerit entsprechende Verbindung und bei intermediären Temperaturen ein Gemenge dieser beiden; Zusatz von Fluorcalcium veranlafst immer die Bildung des Arsensäure-Apatits. Magnesia liefert dagegen unter allen Umständen nur den Arsensäure-Wagnerit.

Künstliche Darstellung krystallisirter Mineralien.

Die Trübungen, welche mit gewissen Substanzen gesättigte Borax- oder Phosphorsalzperlen bei der Abkühlung oder durch das Flattern mit der äufseren Löthrohrflamme erfahren, sind bekanntlich von Berzelius beschrieben und als characteristische Löthrohrreactionen verwerthet worden. G. Rose (1) hat diese Erscheinungen nun einem eingehenderen Studium unterworfen. Sie beruhen nach Ihm in der Regel auf der Ausscheidung krystallisirter Substanzen, deren Formen meistens hinlänglich ausgebildet sind, um sich unter dem Mikroscop bestimmen zu lassen, wenn die Perle im heifsen Zustande plattgedrückt wurde, oder wenn man die Masse des Flusses in verdünnter Säure löst, um die Krystalle zu isoliren. Rose hat hierüber die folgenden Beobachtungen mitgetheilt.

Titansäure löst sich in einer Perle von Phosphorsalz, wenn diese in der äufseren nicht leuchtenden Flammenspitze erhitzt wird, nur langsam und in geringer Menge auf, leichter und reichlicher in der äufseren Flamme in der Nähe der blauen Spitze, oder in der inneren, leuchtenden Flamme. Bringt man die in der inneren Flamme geblasene violettblaue durchsichtige Perle in die äufsere nahe der blauen Spitze, so wird sie bei nicht zu grofser Sättigung wieder wasserhell, an der nicht leuchtenden Flammenspitze dagegen bei schwächerer Sättigung opalisirend, bei stärkerer sogleich schneeweifs und undurchsichtig. Bringt man die trübe Perle an die blaue Flammenspitze zurück, so wird sie wieder klar und in der inneren Flamme violett. In der heifs flachgedrückten opalisirenden Perle lassen sich bei etwa 140facher Vergröfserung gut ausgebildete, theilweise zu Gruppen vereinigte glänzende und durchsichtige quadratische Tafeln erkennen, die sich im polarisirten Lichte doppelt brechend erweisen und daher als Anatas zu be-

(1) Berl. acad. Ber. 1867, 129, 450; J. pr. Chem. CI, 217; CII, 385; Zeitschr. Chem. 1868, 122; Chem. Centr. 1867, 433; 1868, 1; Instit. 1867, 351; 1868, 40.

Künstliche Darstellung krystallisirter Mineralien.

trachten sind. Dieselben Krystalle bilden sich auch, wenn die Perle in der inneren Flamme möglichst mit Titansäure gesättigt und das schwarz erscheinende aber noch durchsichtige Titanoxydglas nun nahe an der Spitze der blauen Flamme erhitzt wird, wo die langsam eintretende Entfärbung von der Bildung gröfserer Krystalle begleitet ist. Sie entstehen ferner auch in der inneren Flamme, wenn man dem bereits gesättigten Titanoxydglas, und an der blauen Flammenspitze, wenn man dem gesättigten farblosen Glas noch mehr Titansäure zusetzt, die sich nun nicht mehr löst, nach längerem Blasen aber in Anataskrystalle übergeht. Nach Rose beruhen alle diese Erscheinungen darauf, dafs in der äufsersten Spitze der nicht leuchtenden Flamme in Folge der niedrigeren Temperatur weniger Titansäure gelöst wird als nahe bei der blauen Spitze, und dafs wiederum in der inneren Flamme mehr Titanoxyd aufgenommen wird als nach der Umwandlung in Titansäure in den beiden anderen Flammentheilen gelöst bleiben kann. Dafs die krystallisirte Titansäure dabei zuerst in der Form des Anatases auftritt, mag nun amorphe Titansäure, Rutil, Anatas oder Brookit angewendet worden sein, hat nach Rose seinen Grund in der verhältnifsmäfsig kurzen Dauer solcher Versuche, und steht im Einklang mit der Erfahrung, dafs die bei den niedrigsten Temperaturen dargestellte künstliche krystallisirte Titansäure überhaupt dieselbe Form zeigt. Erhitzt man eine sehr stark mit Titansäure gesättigte Phosphorsalzperle wiederholt und sehr anhaltend in dem heifsesten Theil der inneren Flamme, so gehen die Anataskrystalle theilweise oder vollständig in undurchsichtige, unter dem Mikroscop schwarz erscheinende körnige Krystalle von Rutil über. — Anataskrystalle erhielt Rose ferner bei dem Schmelzen von Phosphorsalz mit *Titaneisen*, *titanhaltigem Eisenglanz* oder *Magneteisen*. Die nur wenig Titan enthaltenden Eisenerze ergaben hierbei gleichzeitig grofse wasserhelle Krystalle, welche die Form rhombischer Tafeln mit Winkeln von ungefähr 120° hatten und durch Behand-

lung der Perle mit Salzsäure (worin sie unlöslich sind) isolirt, Perlmutterglanz und einen Stich ins Blaue zeigten. Reiner titanfreier Eisenglanz liefert diese farblosen Krystalle, über welche Rose Nichts Näheres angiebt, ausschliefslich und in reichlicher Menge. — Schmilzt man Phosphorsalz im Platintiegel über der Gasflamme und trägt in das geschmolzene Salz Titansäure ein, so erhält man in einem etwas tiefen und bedeckten Tiegel dieselben Erscheinungen, welche die Perle in der inneren Löthrohrflamme, im flacheren und offenen diejenigen, welche die Perle in der äufseren Flamme zeigt. Schmilzt man dagegen Titansäure mit krystallisirtem Phosphorsalz im locker bedeckten Platintiegel zusammen, so erhält man ein heller oder dunkler sapphirblaues Glas, in welchem eingemengte Aggregate undeutlicher Krystalle wahrnehmbar sind. Erhitzt man ein Stückchen des durchsichtigen blauen Glases zuerst an der blauen, dann an der äufseren Flammenspitze, so trübt es sich unter Ausscheidung gut ausgebildeter regulärer durchsichtiger Octaëder, welche Rose geneigt ist als Titanoxyduloxyd, TiO, Ti_2O_3, zu betrachten. — Mit Borax giebt die Titansäure beim Schmelzen der Perle auf Kohle in der inneren Flamme bekanntlich ein gelblich-braunes und bei stärkerer Sättigung ein hell- bis dunkelblaues Glas. Aus diesem blaugefärbten Glase scheiden sich bei dem Erkalten, ohne dafs dasselbe seine Durchsichtigkeit verliert, Krystalle von Rutil aus, welche die Form langer quadratischer Prismen mit abgestumpften Seitenkanten haben, an den Enden auf verschiedene Weise begrenzt und z. Th. zu knieförmigen Zwillingen, z. Th. zu Büscheln verwachsen sind. Mit einer Mischung von Borax und Phosphorsalz werden diese Krystalle besonders regelmäfsig gebildet erhalten. Erhitzt man eine solche durchsichtige blaue Perle kurze Zeit auf Platindraht an der Spitze der nicht leuchtenden Flamme, so wird sie schnell emailähnlich bläulichweifs und zwar durch Ausscheidung von amorpher Titansäure; an der Spitze der blauen oder in der inneren Flamme erhitzt erhält sie aber ihre Durchsichtigkeit

Künstliche Darstellung krystallisirter Mineralien.

Künstliche Darstellung krystallisirter Mineralien.

wieder. In der inneren Flamme löst demnach Borax verhältnifsmäfsig viel Titansäure auf und scheidet beim Erkalten einen Theil derselben als Rutil wieder ab, während bei der niedrigeren Temperatur der äufseren Flamme überhaupt nur ein kleiner Theil gelöst bleiben kann.

Sättigt man Borax in der äufseren Flamme mit *Eisenoxyd* so weit, dafs die Perle dunkel schwärzlich-grün gefärbt erscheint und nach dem Erkalten eine matte krystallinische Oberfläche erhält, so bleibt bei der Auflösung der Perle in heifser Salpetersäure krystallisirtes Eisenoxyd in drei- oder sechsseitigen, zuweilen auch rhombischen Tafeln zurück, von welchen die dünneren gelbroth und durchscheinend, die dickeren undurchsichtig und schwarz erscheinen und welche zu mannigfaltigen Gruppirungen vereinigt sind. Auch das schwärzlich-grüne Glas, welches Borax mit Eisenoxyduloxyd in der inneren Flamme giebt, wird bei sehr starker Sättigung durch das Erkalten krystallinisch und hinterläfst nach der Auflösung in Salpetersäure undurchsichtige schwarze aggregirte und daher schwierig erkennbare Octaëder von Eisenoxyduloxyd; einzelne Eisenoxydkrystalle sind denselben zuweilen beigemischt.

Eine mit *Titaneisenerz* in der inneren Flamme stark gesättigte Boraxperle erscheint nach dem Erkalten körnig, auch in dünnen Schichten undurchsichtig und blau; sie hinterläfst bei dem Auflösen in Salpetersäure regelmäfsige sechsseitige, gewöhnlich zwillingsartig durchwachsene Tafeln von Titaneisen und in geringerer Menge andere, welche nach ihrer Gruppirung als Anhäufungen regulärer Octaëder erscheinen und nach Rose's Vermuthung titanhaltiges Magneteisen sind; in der Regel finden sich auch einzelne (zuweilen selbst vorwiegend) durchsichtige Rutilkrystalle.

Rose hat endlich noch gefunden, dafs auch das durch Schmelzen von Silicaten mit Phosphorsalz abgeschiedene Kieselskelett aus Aggregaten von Kryställchen besteht, die sich nur durch ihre Kleinheit der mikroscopischen Bestimmung entziehen. Durch Auflösen der Perle isolirt, ist ein

solches Kieselskelett in heifser Kalilauge unlöslich. — Rose hat in Seiner Abhandlung von allen hier angeführten Krystallbildungen genaue und durch Abbildungen erläuterte Beschreibungen gegeben, auf die wir hiermit verweisen.

Molecularkraft.

Arthur Ransome (1) hat einige bekannte Fälle zusammengestellt, bei welchen die Molecularkraft in's Spiel zu kommen scheine, und die Art der Wirkung derselben meist in ebenfalls bekannter Weise, theilweise auch durch neue Gesichtspunkte zu erklären versucht, die, mitunter wenigstens, zu gesicherten Ergebnissen der Wissenschaft in grellem Widerspruch stehen.

Moleculartheorie.

Al. Handl (2) hat Beiträge zur Moleculartheorie begonnen, deren vorliegender Theil die Constitution der Körperatome und Körpermolecüle aus materiellen Kernen und aus Aether behandelt unter der Voraussetzung, dafs zwischen den materiellen Kernen gegenseitige Anziehung, zwischen den Aethertheilchen gegenseitige Abstofsung, zwischen materiellen Kernen und Aethertheilchen Anziehung statthat.

Molecularbewegung bei Flüssigkeiten.

Der englische Botaniker R. Brown entdeckte 1827, dafs in Flüssigkeiten schwimmende kleine Theilchen eine selbstständige zitternde Bewegung haben, und glaubte hierin auch bei den Theilchen unbelebter Körper eine Vorstufe der beständigen Lebensbewegungen in belebten Körpern zu sehen. Später nahm man an, dafs die Bewegung von Strömungen herrühre, welche die nie vollkommene Gleichheit der Temperatur benachbarter Theile der Flüssigkeit sowie die beständige Verdunstung hervorrufen. Dann stellte Chr. Wiener (3), Dessen Abhandlung auch vorstehende geschichtlichen Bemerkungen entnommen sind, Beobachtungen dieser Bewegungen unter dem Mikroscope an, und kam zu der Ueberzeugung, dafs diese zitternde,

(1) Phil. Mag. [4] XXXIII, 360. — (2) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 569; im Auszug Instit. 1868, 143. — (3) Pogg. Ann. CXVIII, 85—91.

Molecularbewegung bei Flüssigkeiten.

unregelmäfsige, unstete Bewegung fester Körpertheilchen, deren Richtung sich in kürzesten Zeittheilchen ändert und deren Bahn eine zickzackförmige ist, ihren Grund in den beständigen Bewegungen hat, welche den Flüssigkeiten vermöge ihres Körperzustandes zukommen. Derselbe wies nämlich durch Seine Versuche des Näheren nach, 1) dafs die Bewegungen nicht durch Infusorien verursacht sind; 2) dafs die Bewegung nicht der Flüssigkeit mechanisch mitgetheilt ist; 3) dafs die zitternde Bewegung nicht von etwaigen wechselnden Anziehungen und Abstofsungen der verschiedenen schwingenden Körpertheilchen untereinander herrührt; 4) dafs die Bewegung nicht von Wärmeunterschieden herrühren kann; 5) dafs die Bewegung auch nicht von der Verdunstung herrührt. Es blieb Ihm daher Nichts übrig, als die Ursache in der Flüssigkeit an und für sich zu suchen und sie inneren, dem Flüssigkeitszustande eigenthümlichen Bewegungen zuzuschreiben. Diese Erklärung erhielt noch eine unmittelbare Bestätigung durch die von Wiener gemachte Beobachtung, dafs die Gröfse der Bewegung in einer gewissen Weise von der Gröfse der Theilchen selbst abhängt. — Neuerdings hat S. Exner (1) die Versuche Wiener's erweitert. Unter den verschiedenen Einflüssen, welche Exner auf die Molecularbewegung auszuüben versuchte, sind es weder chemische noch mechanische, wie Druck, Erschütterung u. s. w., die irgend eine Beschleunigung oder Verlangsamung erzeugen. Nur durch Licht und Wärme läfst sie sich beschleunigen, und zwar auch in der Art, dafs z. B. Glycerin, welches unter gewöhnlichen Verhältnissen keine oder nahezu keine Molecularbewegung zeigt, eine solche bis zu 50° erwärmt deutlich erkennen liefs. Exner hat auch die Eigenschaften von Flüssigkeiten, in welchen feste Körpertheilchen suspendirt sind, untersucht. Die Ergebnisse Seiner Versuche fassen

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 116.

sich kurz in Folgendem zusammen : 1) Die Lebhaftigkeit der Molecularbewegung wird erhöht durch Licht und Wärme, und zwar sowohl durch strahlende als durch zugeleitete; 2) eine Folge der Molecularbewegung ist es, daſs die Körpertheilchen in einer specifisch leichteren Flüssigkeit nicht nur nicht zu Boden sinken, sondern die Schwerkraft überwältigen, um sich gleichmäſsig in der Flüssigkeit zu vertheilen; 3) die Geschwindigkeit dieser Vertheilung wird wie die Intensität der Molecularbewegung durch Licht und Wärme erhöht. — Es sei hier angefügt, daſs Fr. Schulze (1) schon früher hervorgehoben hat, daſs Substanzen von feinster Zertheilung, besonders solche, welche unter dem Mikroscope amorph erscheinen und das Phänomen der Brown'schen Molecularbewegung darbieten, in reinem Wasser und manchen anderen Flüssigkeiten Tage, Wochen und Monate lang suspendirt bleiben, so daſs die Flüssigkeit davon ein trübes, mindestens opalisirendes Ansehen hat. Durch Hinzufügen geringer Mengen einer Lösung von Alaun, Leim, Kalk, kohlens. Ammoniak, verschiedenen anderen Salzen, desgleichen Säuren u. s. w. treten die festen Körpertheilchen zu flockigen Aggregaten oder käsigem Gerinsel ähnlichen Massen zusammen und fallen nun mehr oder weniger schnell nieder, so daſs die Flüssigkeit geklärt erscheint. An dem Niederschlage ist die Molecularbewegung verschwunden und die Theilchen zeigen sich unter dem Mikroscope zu Gruppen gehäuft. Bezüglich der Capillaritätsverhältnisse betreffender Flüssigkeiten fand Schulze die Thatsache, daſs eine wässerige Lösung mehr oder weniger in dem Verhältnisse die Klärung begünstigt, wie dieselbe, in einem Capillarrohre durch Emporsaugen gehoben, bis zu einem Niveau sinkt, welches höher ist, als auf welches sie sich durch capillares Emporsteigen erhebt. Bei reinem Wasser, ebenso bei Lösungen, welche die Klärung nicht begünstigen, sind beiderlei Niveau's gleich und stimmen

Molecularbewegung von Flüssigkeiten und Sedimentärerscheinungen.

Sedimentär- und Capillaritätserscheinungen.

(1) Pogg. Ann. CXXIX, 368; im Ausz. Zeitsch. Chem. 1867, 158.

annähernd mit demjenigen überein, bis zu welchem eine klärende Lösung sinkt, wenn sie in dem Capillarrohre durch Emporsaugen gehoben wird. Die Differenz der beiderlei Niveau's bei einer klärenden Lösung wächst im Allgemeinen mit Verminderung des Lumens der Capillarröhren.

Capillarität.

R. Reynolds (1) berichtet über ein neues, von Musculus, Valson und Cie. nach einem früher (2) mitgetheilten Princip construirtes und Liquometer genanntes Alkoholometer. Der wesentliche Bestandtheil desselben ist eine etwa 4 Zoll lange, in Grade abgetheilte Capillarröhre, welche mit ihrem einen Ende die Oberfläche der auf ihren Alkoholgehalt zu untersuchenden Flüssigkeit berührt. Der Punkt, an welchem die Flüssigkeitssäule in der Capillarröhre stehen bleibt, bezeichnet den Alkoholgehalt. Letzterer wird von dem Instrument nur bis zu 20 pC. angegeben; alkoholreichere Flüssigkeiten werden mit Wasser verdünnt. Ist die Temperatur eine andere als 15°, so müssen die Angaben des Liquometers nach einer mitgetheilten Tabelle berichtigt werden. Das Liquometer ist anwendbar für reine alkoholische Flüssigkeiten, wohl auch für leichte Weine, aber nicht für zuckerreiche Weine, Bier u. dgl.

Adhäsion von Flüssigkeiten an einander.

Ch. Tomlinson (3) hat im Anschlufs an frühere (4) Beobachtungen die eigenthümlichen Formen untersucht, welche Tropfen von Kreosot annehmen, die auf reines Wasser, ferner auf Wasser, welches etwas Essigsäure, Alkohol, Aether oder Salze enthält und auf Wasser gebracht werden, welches mit einem Häutchen anderer Flüssigkeiten (wie Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, Wintergrünöl, Bittermandelöl, Nufsöl und viele weitere) überzogen ist. Aus den Einzelbeobachtungen zieht Tomlinson unter

(1) Pharm. J. Trans. [2] IX, 171. — (2) Valson, Jahresber. über die Fortschritte der Physik von F. Zamminer f. 1857, 2; Musculus, Jahresber. f. 1864, 5. — (3) Phil. Mag. [4] XXXIII, 401. — (4) Jahresber. f 1864, 4.

anderen folgende Schlüsse : dafs die Adhäsionskraft der Flüssigkeitsoberfläche mit steigender Temperatur abnimmt, was sich dadurch kund giebt, dafs die Kreosotfigur sich entweder überhaupt nicht bildet oder von beträchtlich längerer Dauer ist; dafs die Adhäsionskraft der Flüssigkeitsoberfläche vermindert wird durch Zusatz von kleinen Mengen löslicher Flüssigkeiten und löslicher fester Körper zu dem Wasser; dafs die Adhäsionskraft der Flüssigkeitsoberfläche vermindert oder vernichtet wird durch ein Häutchen einiger anderen Flüssigkeiten; dafs die Adhäsionskraft zwischen Wasser und einem Häutchen anderer Flüssigkeiten geschätzt werden kann durch den Zuwachs der Dauer der Kreosotfigur.

Adhäsion von Flüssigkeiten an einander.

J. S. Stas hat über die in dem Titel Seines Werks: „Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse“ (1) bezeichneten Gegenstände umfassende und mit der gröfsten Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen veröffentlicht. Ueber das in der Einleitung Gegebene wurde schon berichtet (2). Stas macht ferner in derselben gegenüber den Untersuchungen und der Annahme von Dumas (3), alle Atomgewichte seien Multipla von dem des Wasserstoffs durch 1,00 oder durch 0,50 oder durch 0,25, auf die Unsicherheit der ersteren aufmerksam und bemerkt weiter : Damit man als bewiesen betrachten könne, dafs gewisse Atomgewichte Multipla von 0,25 sind, müsse in der durch den Versuch gefundenen Zahl für das Atomgewicht die zweite Decimale constant sein; verfahre man anders, so leite man das Gesetz aus der Hypothese und nicht aus dem Versuch ab;

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen. Chemische Proportionen und Atomgewichte.

(1) Uebersetzt von L. Aronstein (Leipzig 1867); die Resultate im Auszug : Zeitschr. anal. Chem. VII, 160; ferner theilweise Zeitschr. Chem. 1866, 522; Bull. soc. chim. [2] VI, 298; N. Arch. ph. nat. XXIV, 371; Phil. Mag. [4] XXXIII, 187; Chem. News XIV, 205, 218, 229, 241; XV, 1, 255, 307. — (2) Jahresber. f. 1865, 15. — (3) Jahresber. f. 1857, 30; f. 1858, 13; f. 1859, 1.

der Beweis der Prout'schen Hypothese, welcher Demjenigen zufalle, der sie als eine Naturwahrheit hinstelle, werde um so schwieriger, je kleiner man die Einheit nehme. — Stas gliedert sein Werk in drei Abhandlungen. In der ersten Abhandlung giebt Er die Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, deren erster Theil über die Constanz der Zusammensetzung der sogenannten beständigen Verbindungen, und deren zweiter Theil über die Veränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Elemente, welche die chemischen Verbindungen bilden, handelt. Aus den in der ersten Abhandlung niedergelegten Versuchsergebnissen zieht Stas — nachdem Er in derem ersten Theil gezeigt hat, daſs in den Grenzen, die Er einhalten muſste, um den Versuch möglich zu machen, die Temperatur keinen Einfluſs auf die Zusammensetzung des Chlorammoniums und auf die Zusammensetzung des Chlorsilbers ausübt, und weiter, daſs der Druck ohne irgend einen Einfluſs auf die Zusammensetzung des Chlorammoniums ist — folgende Schlüsse : Jods., broms. und chlors. Silber können in Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber durch schweflige Säure übergeführt werden, ohne daſs eine noch so geringe Menge von Jod, Brom, Chlor und Silber frei wird. Die Uebereinstimmung der bei der Umwandlung dieser drei ternären Verbindungen in binäre Verbindungen erhaltenen Resultate zeigt die Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Elemente, welche sie zusammensetzen. Eben so ist, und so weit es nöthig war einen solchen Beweis zu führen, die Constanz der Zusammensetzung eines dieser binären Körper bewiesen. Aus der Verbindung dieser zwei Reihen von Thatsachen folgt nothwendig, daſs die Körper sich in absolut festen und unveränderlichen Verhältnissen mit einander verbinden, daſs diese Verhältnisse wirkliche *Constanten* sind und daſs die Gesetze der chemischen Proportionen, die der atomistischen Hypothese als experimentelle Basis dienten, mathematische Gesetze sind, wie das die Chemiker seit beinahe einem halben Jahrhundert angenom-

Chemische Proportionen.

men haben. Es läfst sich daher mit vollem Recht der Schlufs ziehen, dafs die *unter normalen Bildungsbedingungen* dargestellten zusammengesetzten Verbindungen *nothwendigerweise* ihre Elemente *genau* in den Verhältnissen dieser Constanten enthalten müssen. — In der zweiten Abhandlung giebt Stas die Untersuchungen über die Atomgewichte (1) des Silbers, des Jods, des Broms, des Chlors und des Schwefels, ausgeführt um zu constatiren, ob das Atomgewicht des Silbers sich bei der Bestimmung mittelst dieser verschiedenen Körper gleich grofs ergiebt und ob diese Atomgewichte mit der Prout'schen Hypothese übereinstimmen. Aus den in dieser Abhandlung niedergelegten Versuchsergebnissen zieht Stas folgende Schlüsse. Für das Atomgewicht des Silbers ergeben sich folgende Zahlen:

Atomgewichte: des Silbers.

	I.	II.	III.	Mittel
Aus der Synthese des Jodsilbers und der Analyse des jods. Silbers	107,918	107,950	107,917	107,928
Aus der Synthese des Bromsilbers und der Analyse des broms. Silbers	107,905	107,937	—	107,921
Aus der Synthese des Chlorsilbers und der Analyse des chlors. Silbers	107,929	107,947	—	107,937.

Die sieben Atomgewichtsbestimmungen mit drei verschiedenen Körpern nach von einander unabhängigen Methoden ausgeführt gaben als allgemeines Mittel 107,929. Die Zahlen, aus welchen diese Mittelzahlen abgeleitet sind, zeigen eine beinahe für alle gleich grofse Abweichung unter einander; diese Abweichung rührt unfehlbar von dem unvermeidlichen Beobachtungsfehler her. Man kann deshalb alle diese Zahlen als identisch, das Atomgewicht des Silbers, hergeleitet aus den Verbindungen, die dieser Körper mit dem Jod, dem Brom und dem Chlor bildet, als unveränderlich dasselbe betrachten. Vergleicht man das mittlere Atomgewicht und die äufsersten Zahlen mit den aus anderen, theils von Marignac theils von Stas ausgeführten, Bestimmungen hergeleiteten Resultaten, so hat man:

(1) Alle Gewichtsangaben gelten für den leeren Raum.

Atomgewichte :

1843 fand Marignac aus der Synthese des Chlorsilbers und der Analyse des chlorsauren Silbers	107,915
Indem Er das Silber mit dem Chlor durch Chlorkalium und chlors. Kalium verband, erhielt Er das Mittel	107,920
Zwei Jahre später führte Ihn die Analyse von Silbersalzen mit organischen Substanzen zu	107,950
Das Mittel aus diesen Zahlen ist	107,928.
Aus Stas' (1) 1860 publicirten Untersuchungen folgt, dafs man, wenn man das Silber mit dem Chlor vermittelst des Chlorkaliums und des chlors. Kaliums in Verbindung bringt, erhält	107,943
Die Synthese des Schwefelsilbers und des schwefels. Silbers haben Stas ergeben	107,920
Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen ist . . .	107,931.

Die drei Mittelzahlen : 1) 107,928 (Marignac); 2) 107,931 (Stas); 3) 107,929 (Stas) sind also identisch. Nach Vorstehendem ist mithin das Atomgewicht des Silbers, nach verschiedenen Methoden und vermittelst verschiedener Körper bestimmt, eine wirkliche Constante und diese Constante = 107,93, wenn man den Sauerstoff = 16,00 annimmt. — Bestimmt man das Atomgewicht des Chlors, des Broms, des Jods und des Schwefels mit Hülfe der Zahlen, welche zur Bestimmung der Constante des Silbers gedient haben, so kommt man zu folgenden Resultaten :

des Chlors,

Was das *Chlor* betrifft :

Fand Marignac nach zwei verschiedenen Methoden .	35,455
Stas' 1860 publicirte Synthesen und Analysen leiteten zu	35,460
Die Analysen des chlorsauren Silbers und die Synthesen des Chlorsilbers zu	35,458
Im Mittel	35,457.

des Broms,

Was das *Brom* betrifft :

1843 fand Marignac durch die Synthese des Bromsilbers	79,945
Indem Er Bromkalium mit dem Silber in Verbindung brachte fand Er	79,968
Aus den Synthesen des Bromsilbers und den Analysen des broms. Silbers leitet Stas ab	79,940
Im Mittel	79,951.

(1) Jahresber. f. 1860, 1.

Atomgewichte: des Jods,

Was das *Jod* betrifft:

Marignac erhielt durch die Synthese des Jodsilbers .	126,840
Indem Er das Silber mit dem Jodkalium in Verbindung brachte erhielt Er	126,847
Aus Stas' Synthesen des Jodsilbers und Analyse des jods. Silbers leitet sich ab	126,857
Im Mittel	126,848.

des Schwefels,

Was den *Schwefel* betrifft:

Aus Stas' Synthesen des Schwefelsilbers und Analyse des schwefels. Silbers leitet sich ab . . . . 32,074.

Die mit so einfachen Mitteln ausgeführten Untersuchungen Marignac's führen also absolut, was das Atomgewicht des Chlors, Broms, Jods und Silbers betrifft, zu demselben Resultat wie die eigenen Untersuchungen von Stas, bei denen Dieser oft sehr complicirt verfahren mufste, um Fehlerquellen zu vermeiden und Einwürfen gegen die Resultate zuvorzukommen. — In der dritten Abhandlung giebt Stas die Untersuchungen zur Bestimmung und Controle der Atomgewichte des Stickstoffs, des Broms, des Chlors, des Silbers, des Lithiums, des Kaliums, des Natriums und des Blei's. Aus den Synthesen des salpeters. Blei's leitet sich, wenn man den Sauerstoff = 16,00 annimmt, unter Benutzung des für den Stickstoff gefundenen Atomgewichts 14,044 das Atomgewicht des Blei's ab im Mittel zu 206,918; aus den Synthesen des schwefels. Blei's leitet sich, wenn man den Sauerstoff = 16,00 annimmt, unter Benutzung des für den Schwefel gefundenen Atomgewichts 32,0742 das Atomgewicht des Blei's ab zu 206,934. Für die übrigen Elemente sind die durch Umwandlung der Chlorverbindungen der Alkalimetalle in salpeters. Salze abgeleiteten und controlirten Atomgewichte bereits früher (1) mitgetheilt worden, wobei aber für das Atomgewicht des Kaliums die Ergebnisse der das Ende der dritten Abhandlung bildenden Bestimmung des Verhältnisses zwischen Bromkalium und Silber mitberücksichtigt sind.

(1) Jahresber. f. 1865, 16.

Atommechanik.

G. Hinrichs (1) hat die Umrisse eines Versuchs gegeben, die heutige Chemie in eine Mechanik der Atome zu gestalten. Derselbe legt hierfür die Hypothese zu Grunde, daſs die chemischen Elemente aus einem einzigen Grundstoff, dem Pantogen, gebildet seien, dessen untereinander gleiche, als materielle Punkte zu betrachtende Atome Er Panatome nennt. Drei dieser Panatome bilden ein regelmäſsiges Dreieck, denn dieses stellt die Figur des stabilen Gleichgewichts dreier gleichen Punkte dar; durch Hinzutritt weiterer Panatome entstehen ebene, in regelmäſsige Dreiecke theilbare Figuren. Vier Panatome können ein Quadrat (2) bilden; durch Hinzutritt weiterer Panatome enstehen ebene rechtwinkelige, in Quadrate theilbare Figuren. Indem solche Panatomplatten sich vertical über einander lagern, entstehen Prismen als die Atome der Elemente. Die Elemente, welche aus in regelmäſsige Dreiecke theilbaren Panatomplatten gebildet sind, nennt Hinrichs Trigonoïde (Metalloïde). Die Gesammtsumme der

(1) „Atommechanik" betitelte, deutsche, in 100 Exemplaren an verschiedene Universitäten, gelehrte Gesellschaften und einzelne Vertreter der Wissenschaft abgesandte Druckschrift, von welcher der Verfasser weiter ein französisches Resumé in 2500 Exemplaren vertheilte. — (2) Wir machen hier darauf aufmerksam, daſs das stabile Gleichgewicht von vier materiellen gleichartigen Punkten nur durch das regelmäſsige Tetraëder gegeben ist und ein labiles Gleichgewicht bei eintretender Bewegung nicht behauptet werden kann. In Uebereinstimmung hiermit läſst auch Hinrichs in der Folge (vgl. S. 22) ein Stickstoffatom mit 3 Wasserstoffatomen eine grade regelmäſsige dreiseitige Pyramide bilden, dessen Spitze das Stickstoffatom ist und dessen gleichseitiges Grunddreieck die drei gleichartigen Wasserstoffatome ausmachen. Ersetzt man nun das Atom an der Spitze durch ein mit den drei übrigen gleichartiges, so muſs jedes der vier Atome zu den drei übrigen in genau gleiche Lage kommen, d. h. es entsteht das reguläre Tetraëder, ein besonderer, der regelmäſsigste, Fall der geraden regelmäſsigen dreiseitigen Pyramide. Mit welchem Recht aber läſst Hinrichs die mechanischen Gesetze, welche Er als für Element-Atome giltig anerkennt und eben so nach Obigem anerkannte, als es sich um drei Panatome handelte, auſser Acht, wenn vier und mehr Panatome in Betracht kommen? A. N.

Atom-mechanik.

Panatome im Elementatom giebt das Atomgewicht, Atogramm, eines Elements, und dieses wird demnach erhalten durch Multiplication der Zahl der eine Panatomplatte zusammensetzenden Panatome mit der Zahl der das Elementatom bildenden Platten. So z. B. bildet sich ein regelmäfsiges Sechseck aus sieben Panatomen (sechs an den Ecken, eines in der Mitte); vier solcher Sechsecke übereinander gelegt geben ein hexagonales Prisma von $4 . 7 = 28$ Panatomen; es ist diefs das Atom des Stickstoffs mit dem Atogramm 28. Da ferner das Wasserstoffatom aus zwei Panatomen besteht, so ist überhaupt das stets durch eine ganze Zahl ausgedrückte Atogramm das Doppelte des Atomgewichts (1) der neueren Chemie. Hinrichs construirt in der angedeuteten Weise die Atome sämmtlicher Elemente. Die Atomicität (Werthigkeit) der Elementatome ist durch die Form der Panatomplatten bestimmt. So liegt den Phosphoïden (N, P, As, Sb, Bi) das Sechseck und im Besonderen dem Stickstoff, wie vorhin gezeigt wurde, das aus sieben Panatomen gebildete regelmäfsige Sechseck zu Grunde, welches sich in drei Rhomben auflösen läfst, in deren Schwerpunkten (2) sich drei Wasserstoffatome anlagern können. Indem die Längsrichtungen dieser drei Wasserstoffatome sich untereinander und mit derjenigen des Stickstoffatoms parallel legen, beanspruchen die drei Wasserstoffatome keine gröfsere Breite als die Panatomplatte des Stickstoffs; man hat zwei

(1) Vgl. die hieraus bezüglich der Atomgewichte der neueren Chemie sich ergebenden Folgerungen mit den Versuchsergebnissen von Stas, S. 15. — (2) Wir erlauben uns hierzu die Bemerkung, dafs von den sieben Panatomen der regelmäfsig sechsseitigen Panatomplatte eines, nämlich das mittlere, den gemeinsamen Eckpunkt aller drei Rhomben, drei die gemeinsamen Eckpunkte je zweier Rhomben bilden und die drei übrigen nur je einem Rhombus angehören. Legt man mithin die Anziehungsmittelpunkte in die Schwerpunkte der drei Rhomben, so schreibt man einem jeden der drei vorhererwähnten die doppelte, dem zuerst erwähnten mittleren die dreifache Wirkung zu, was offenbar unzulässig ist, da nach der Grundvoraussetzung Hinrichs' die einzelnen Panatome ganz gleichartig sind. A. N.

Atom-mechanik.

Volume Ammoniak. Da die drei Wasserstoffatome unter einander ganz gleich sind, so haben sie gegenseitig und zu dem Stickstoffatom ganz gleiche Stellung; sie selbst bilden also ein regelmäfsiges Dreieck, über dessen Schwer- und Mittelpunkt sich das Stickstoffatom befindet. Die gegenseitige Lage der Atome im Typus Ammoniak ist durch eine gerade regelmäfsige dreiseitige Pyramide bezeichnet, im Typus Salzsäure durch eine gerade Linie, im Typus Wasser durch ein gleichschenkeliges Dreieck, im Typus Sumpfgas durch eine gerade regelmäfsige vierseitige Pyramide. Für ternäre Verbindungen führt Hinrichs die Doppelpyramide als die Lagerung der Atome bezeichnend auf. Die organischen Reihen entstehen nach Hinrichs, indem sich mehrere Kohlenstoffatome parallel nebeneinander zu einer Reihe zusammenstellen. — Hinrichs betrachtet ferner die physikalischen Eigenschaften — wie Raumerfüllung, Schmelz- und Siedepunkte, Lichtbrechung, Spectrallinien — und die morphologischen Eigenschaften oder die Krystallformen chemischer Verbindungen nebst den physikalischen Eigenschaften der Krystalle. — Wir können hier um so weniger auf das Einzelne eingehen, als Hinrichs selbst auf 43 enggeschriebenen Seiten grofsen Formats nach eigenem Geständnifs (1) nur das Programm der Atommechanik vorlegen konnte und in einem Privatbriefe den Leser ersucht, durch eigenes Nachdenken die grofsen Lücken auszufüllen. — Hervorgehoben sei noch, dafs manche der von Hinrichs ausgesprochenen Sätze unabhängig von Seiner Annahme eines Pantogens sind. So wird z. B. die Ansicht, dafs die Verbindungswärme in der von den Atomen bei ihrer Annäherung gewonnenen lebendigen Kraft ihre Quelle habe, wohl Allen eigen (2) sein, welche mit

(1) Resumé français. — (2) Dieselbe findet sich z. B. in allgemeinfafslicher Form dargestellt in : „die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung" von John Tyndall, deutsche Ausgabe (1867) nach der zweiten Auflage des Originals durch H. Helmholtz und G. Wiedemann, S. 59, 67.

dem gegenwärtigen Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie vertraut sind. Eben so läſst sich die oben angedeutete räumliche Darstellung der chemischen Typen leicht und ohne Nachtheil ganz der Hypothese des Pantogens entkleiden und dann ist auch der groſse Abschnitt (S. 27 bis 42) über morphologische Eigenschaften (1) unabhängig von dieser Hypothese (2).

Affinität.

A. Naquet (3) giebt einen kritischen Bericht über zwei Vorlesungen, welche Deville vor der *Société chimique* über Affinität gehalten hat.

P. Kremers (4) stellt unter Zugrundelegung des von Ihm beschriebenen Körpernetzes (5) Betrachtungen an über die Temperaturgrenzen der Affinität der Verbindungen erster Ordnung.

A. Vernon Harcourt (6) hat die Resultate Seiner Untersuchungen (7) über den Betrag chemischer Umsetzungen unter verschiedenen Bedingungen, und zwar bezüglich der Einwirkung von Uebermangansäure auf Oxalsäure und von Wasserstoffhyperoxyd auf Jodwasserstoff in einer ausführlicheren Abhandlung dargelegt. Die einzelnen Versuchsergebnisse sind in folgenden Zusammenstellungen mit-

(1) Da Hinrichs in seinem Resumé behauptet, daſs dieser Abschnitt die erste mechanische Theorie der Krystallformen gebe, so erlauben wir uns dem gegenüber zu verweisen auf : Chr. Wiener in „Die Grundzüge der Weltordnung von Chr. Wiener (1863)" und in „Molecularconstitution und Wachsthum der Krystalle von A. Knop (1867)" S. 18 (vgl. S. 1 dies. Ber.), und auf Bemerkungen von J. D. Dana (Sill. Am. J. [2] XLV, 102). — (2) Gewiſs würde Hinrichs den Vorurtheilen, welche Er bezüglich Seiner Arbeit befürchtet, am Besten dadurch vorgebeugt haben, wenn Er die von Seiner Annahme eines Pantogens nicht bedingten Theile derselben auch selbstständig dargestellt hätte, anstatt die Hypothese des Pantogens als scheinbare conditio sine qua non für alles Folgende voranzustellen. Denn mit dem Endziel Hinrichs', die Chemie in eine Mechanik der Atome zu gestalten, wird man wohl allgemein einverstanden sein, wenn man auch über die Wege, auf welchen dieses Ziel zu erstreben ist, verschiedener Ansicht sein kann. A. N. — (3) Lab. 1867, 63, 327. — (4) Pogg. Ann. CXXXII, 551. — (5) Jahresber. f. 1863, 13. — (6) Chem. Soc. J. [2] V, 460. — (7) Jahresber. f. 1864, 9; f. 1866, 10.

Affinität.

getheilt, bezüglich der Besprechung derselben müssen wir jedoch des Näheren auf die Abhandlung verweisen.

1) *Einwirkung von Uebermangansäure auf Oxalsäure.*

Umsetzungsgleichung :

$$K_2Mn_2O_8 + 3H_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O.$$

A. ***Abänderung der Schwefelsäuremengen.***

Relative Gewichte der angewandten Substanzen :

$K_2Mn_2O_8$, $5H_2C_2O_4$, $2MnSO_4$, $x H_2SO_4$,

Wirkliches Gewicht des übermangans. Kali's 0,015 Grm.; Volum der Lösung 330 CC.; Temperatur 16° C.; Dauer eines jeden Versuchs 4 Minuten :

Schwefelsäuremolecüle	2	4	6	8	10	12	14	16	22
Procentth. der Zersetzung	21,8	36,0	51,1	63,5	71,6	77,4	82,4	85,7	92,3

B. ***Abänderung der Mengen von schwefels. Manganoxydul.***

Relative Gewichte der angewandten Substanzen :

$K_2Mn_2O_8$, $5H_2C_2O_4$, $10H_2SO_4$, $x MnSO_4$.

Gewicht des übermangans. Kali's 0,015 Grm.; Volum der Lösung 330 CC.; Temperatur 16° C.; Dauer eines jeden Versuchs 4 Minuten :

Molecüle von schwefels. Manganoxydul	0,0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,25	2,5	2,75	3,0	4,0	5,0	10,0
Procentth. der Zersetzung	0,8	2,8	4,7	6,1	9,7	13,6	21,6	47,7	70,1	79,4	82,9	84,0	84,6	85,1	85,3	85,8

C. ***Abänderung der Oxalsäuremengen.***

Relative Gewichte der angewandten Substanzen :

$K_2Mn_2O_8$, $3MnSO_4$, $x H_2C_2O_4$

Gewicht des übermangans. Kalis 0,015 Grm.; Volum der Lösung 100 CC.; Temperatur 16° C.; Dauer eines jeden Versuchs 3 Minuten :

Oxalsäure-molecüle	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	15	20	30	50	100
Procentth. der Zersetzung	0,0	17,8	28,5	35,3	39,8	43,5	62,1	35,7	12,2	8,0	7,6	6,9	6,7	7,4	7,7	12,0	18,2

Relative Gewichte der angewandten Substanzen :

$K_2Mn_2O_8$, $3MnSO_4$, $15H_2SO_4$, $x H_2C_2O_4$.

Gewicht des übermangans. Kali's 0,015 Grm.; Volum der Lösung 100 CC.; Temperatur 16° C.; Dauer eines jeden Versuchs 3 Minuten :

Oxalsäure-molecüle	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	30
Procentth. der Zersetzung	0,0	20,5	42,3	62,9	77,8	87,4	91,7	84,8	61,6	26,4	17,0	13,4	11,8	9,7	8,7	9,0

D. ***Aenderung der Mengen des übermangans. Salses.***

Relative Gewichte der angewandten Substanzen :

$K_2Mn_2O_8$, $14MnSO_4$, $108H_2C_2O_4$.

Gewicht des übermangans. Kali's 0,015 Grm; Volum der Lösung 200 CC.; Temperatur 16° C.; Dauer eines jeden Versuchs x Minuten :

Dauer des Versuchs	2	5	8	11	14	17	27	31	35	44	47	53	61	68
Oxydirender Rückstand	94,8	87,9	81,3	74,9	68,7	64,0	49,3	44,0	39,1	31,6	28,3	24,2	20,2	17,0

Es bilden die nach gleichmäfsig wachsenden Zeiten vorhandenen Rückstände eine geometrische Reihe, und es läfst sich nachweisen, dafs diese Beziehung stattfinden mufs, wenn der Betrag der in irgend einem Moment stattfindenden Umsetzung proportional ist dem oxydirenden Rückstand.

2) *Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Jodwasserstoff.* Umsetzungsgleichung : $H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$.

A. *Abänderung der Mengen von Wasserstoffhyperoxyd.*

Dem früher (1) Mitgetheilten reihen wir folgende Versuchsergebnisse an, für welche die Salzsäure durch verdünnte Schwefelsäure ersetzt war :

Betrag des vorhandenen Hyperoxyds	20,95	19,95	18,95	17,95	16,95	15,95	14,95	13,95	12,95	11,95	10,95	9,95
Zeit vom Beginn an, in Min.	0,00	4,57	9,37	14,5	19,87	25,57	31,68	38,20	45,23	52,82	61,12	70,15
Zeitintervall für gleichen Betrag der chemischen Umsetzung		4,57	4,80	5,13	5,37	5,70	6,11	6,52	7,03	7,59	8,30	9,03

Betrag des vorhandenen Hyperoxyds	8,95	7,95	6,95	5,95	4,95	3,95	2,95	1,95	0,95
Zeit vom Beginn an, in Min.	80,08	91,27	103,88	118,50	135,85	157,00	184,53	223,45	291,18
Zeitintervall für gleichen Betrag der chemischen Umsetzung	9,93	11,19	12,61	14,62	17,35	21,15	27,53	38,92	67,73

Der Betrag der in irgend einem Moment stattfindenden Umsetzung ist dem Betrag des in der Lösung enthaltenen Hyperoxyds proportional (2).

(1) Jahresber. f. 1866, 10. — (2) Bezüglich des Berechnungsverfahrens, welches die Uebereinstimmung dieses Satzes mit den Versuchsergebnissen darthut, verweist Harcourt auf Esson, Philosophical Transactions, 1866, 123.

B. *Abänderung der Menge des Jodkaliums.*

Die in dieser Richtung angestellten Versuche führten ebenfalls zu dem Ergebniſs, daſs der Betrag der in irgend einem Moment in der Lösung stattfindenden Umsetzung sich unter sonst gleichen Umständen direct mit der Jodidmenge ändert.

Affinität und Bewegungszustände der Atome.

L. Pfaundler (1) hat mit Zugrundelegung der von Clausius (2) gelieferten Theorie der Aggregatzustände und in consequenter Nachbildung der Verdampfungstheorie Desselben nicht sowohl eine Theorie der Dissociationserscheinungen (3) aufgestellt, sondern auch eine Theorie der Gleichgewichtszustände zwischen reciproken Reactionen, eine Erklärung der Massenwirkung, eine Betrachtung der doppelten Wahlverwandtschaft gegeben, und in letzterer Hinsicht das Verhältniſs der von Ihm vorgeschlagenen Hypothese zu der seither fast unbeachteten, gelegentlich der Theorie der Aetherbildung von Williamson (4) dargelegten Hypothese über den fortwährenden Austausch der Elemente erörtert. Pfaundler zeigt, daſs die Art der Zersetzung auſser von den Affinitäten auch noch von einer anderen Ursache, dem Bewegungszustande, abhängig sein muſs, und daſs deshalb auch solche Reactionen eintreten können, welche den Affinitäten entgegen zu wirken scheinen (reciproke Reactionen). Wir empfehlen das Studium der Originalabhandlung, die eine bedeutende Kürzung nicht wohl zuläſst.

Geschwindigkeit der Atombewegung.

A. Naumann (5) hat im Anschluſs an die Ergebnisse Seiner Arbeit über spec. Wärme der Gase (6) und mit Benutzung des von R. Clausius (7) für die mittlere (8)

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 55; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 573. — (2) Jahresber. über die Fortschritte der Physik von F. Zamminer, f. 1857, 39, 40. — (3) Vgl. diesen Bericht bei Dissociation. — (4) Jahresber. f. 1851, 510. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 284; Phil. Mag. [4] XXXIV, 373. — (6) Dies. Bericht bei spec. Wärme. — (7) Jahresber. f. Physik von F. Zamminer f. 1857, 36; Pogg. Ann. C, 377. — (8) Vgl. bezüglich dieses Begriffs Pogg. Ann. C, 372.

Geschwindigkeit der Gasmolecüle entwickelten Ausdrucks die mittlere Geschwindigkeit der Bewegung der Atome innerhalb des Molecüls berechnet. Bezeichnet N das Atomgewicht irgend eines einfachen Körpers, bezogen auf das des Wasserstoffs = 1, so ergiebt sich für die Geschwindigkeit eines Atoms desselben in gasförmigen Verbindungen bei t^0 die Gleichung $v_t = 0{,}8165 . 485^m \sqrt{\frac{274{,}6 + t}{274{,}6 . 0{,}0692\,N}}$, welche für 0^0 übergeht in $v_0 = \frac{1506^m}{\sqrt{N}}$.

Atomicität.

P. J. van Kerckhoff (1) stimmt in Betrachtungen über Atomicität (2) und Affinität der Ansicht bei, dafs dasselbe Radical gesättigte Verbindungen bilden kann, in welchen seine Atomicität nicht nothwendig dieselbe ist; so sei das Antimon in $SbCl_5$ fünfatomig, in SbJ_3 dreiatomig. Zur Erklärung verwickelterer Verbindungen nimmt Derselbe Affinitätsrückstände in sich verbindenden Molecülen an. So wird nach Ihm die Affinität von Pt durch Cl_4 nicht vollständig erschöpft, wiewohl der Rest nicht hinreicht, um sich zweier neuen Affinitäten zu bemächtigen; eben so ist im KCl der Affinität des einen der Radicale durch diejenige des anderen nicht vollständig genügt. Indem nun der Affinitätsrückstand des $PtCl_4$ dem zweifachen des KCl entspricht, erklärt sich die Verbindung 2 KCl, $PtCl_4$. Eine gemeinschaftliche Mafseinheit für die Molecularverbindungen werde sich, in ähnlicher Weise wie die einatomigen Atome die Mafseinheit für Atomverbindungen sind, wahrscheinlich auffinden lassen. Die chemische Affinität fafst Kerckhoff als potentielle Energie (Arbeitsvorrath) auf (3).

W. Gibbs (4) erinnert daran, dafs Kekulé (5) die Unveränderlichkeit der ursprünglichen oder wesentlichen Atomicität eines Elements behauptet, während Wurtz (6)

(1) Arch. néerland. I, 68. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 9 ff. — (3) Vgl. Berthelot, Jahresber. f. 1865, 47 und H. W. Schröder van der Kolk in diesem Bericht unter Wärmewirkungen u. s. w. — (4) Sill. Am. J. [2] XLIV, 409. — (5) Jahresber. f. 1864, 10. — (6) Jahresber. f. 1864, 12.

Atomicität. und Frankland mehr als eine Sättigungsstufe einem Elemente zuschreiben; dafs nach Kekulé's Anschauung Phosphorchlorid eine Molecularverbindung ($P'''Cl_3 + Cl_2$) ist, während nach der letzteren es eine atomistische Verbindung ($P^{v}Cl_5$) darstellt; dafs aber alle Chemiker der Ansicht zu sein scheinen, Krystallwasser befinde sich in molecularer und nicht in atomistischer Verbindung, und dafs demnach die Grenze zwischen molecularen und atomistischen Verbindungen eine rein willkürliche sei. Gibbs selbst hält die Annahme einer besonderen Klasse von Molecularverbindungen für unnöthig und stellt, um alle Verbindungen als wesentlich atomistische betrachten zu können, folgende Voraussetzungen auf, von welchen Er aber keine als neu ausgiebt : 1) die Elemente zerfallen in zwei Klassen : in solche, deren ursprüngliche Atomicität durch ungerade, und in solche, deren Atomicität durch gerade Zahlen bezeichnet wird; 2) die Atomicitäten sind veränderlich und es läfst sich in keinem Falle ein Maximum oder eine Grenze angeben. Ein Element der ersten Klasse kann demnach 1-, 3-, 5- u. s. w.atomig, ein Element der zweiten Klasse 2-, 4-, 6- u. s. w.atomig sein; 3) in der Verbindung eines Elements mit sich selbst oder mit einem anderen Element verschwindet eine gewisse Zahl der Einheiten der Atomicität und die Atomicität der entstehenden Verbindung ist als eine secundäre zu bezeichnen. Es liegt nahe, dafs vorstehende Voraussetzungen nicht nur ausreichen, alle jemals als moleculare betrachteten Verbindungen jetzt als atomistische darzustellen, wie Gibbs an zahlreichen Beispielen zeigt, sondern auch diefs in der mannigfachsten Weise gestatten. — Bezüglich des Krystallwassers sei erwähnt, dafs Gibbs in dem Wasser den Sauerstoff als vieratomig, das Wasser selbst und so auch jede beliebige Zahl der unter sich verbundenen Wasseratome in einer gegebenen Verbindung als schwach zweiatomig annimmt.

Allotropie. P. J. van Kerckhoff (1) weist darauf hin, dafs,

(1) Arch. néerland. II, 280.

Allotropie.

wenn die Gruppen C_2, C_3, C_4 sowohl das Atom der drei allotropischen Zustände des Kohlenstoffs, als auch deren Molecül bilden (für Quecksilber, Cadmium und Zink seien ja Atomgewicht und Moleculargewicht auch identisch), man eine befriedigende Annäherung an das Gesetz von Dulong und Petit erhalte, wonach für die festen und flüssigen Elemente das Product des Atomgewichts durch die spec. Wärme constant und im Mittel = 6,4 ist (1) :

		Atomgewicht	spec. Wärme	Product
Amorpher Kohlenstoff . .	C_2	24	0,2608	6,26
Graphit	C_3	36	0,2000	7,20
Diamant	C_4	48	0,147	7,05

Molecularformeln.

J. W. Gunning (2) macht nach allgemeinen und geschichtlichen Bemerkungen über die Bedeutung der Molecularformeln auf die Vortheile aufmerksam, welche insbesondere in Hinsicht auf abnorme Dampfdichten eine Verdoppelung der gebräuchlichen Molecularformeln bieten würde, weist aber zugleich auf die entgegenstehenden Bedenken hin.

Neue chemische Theorie.

B. C. Brodie (3) hat die Entwickelung einer neuen chemischen Theorie begonnen, welche den Anspruch erhebt, im Gegensatz zu der Atomtheorie zu stehen. Diese Theorie schliefst die Annahme in sich, dafs einige unzerlegte Körper (Elemente) Verbindungen seien eines bekannten mit gewissen unbekannten Elementen, und sie fafst die bekannten Elemente selbst als das Ergebnifs zum Theil einer, zum Theil, wie auch alle übrigen chemischen Substanzen, mehrerer an der „Volumeinheit" vorzunehmenden gleichartigen oder ungleichartigen „Operationen" auf. Es knüpft sich an diese Theorie eine neue Bezeichnungsweise der chemischen Verbindungen. Zu Brodie's Theorie haben bei der Discussion a. a. O. niedergelegte mündliche Bemerkungen gemacht : Frankland, Clerk Maxwell,

(1) Vgl. H. Kopp, Jahresber. f. 1864, 37 ff.; — (2) Scheikundige Bijdragen, I, 1. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XV, 136; Chem. News XV, 295.

Neue chemische Theorie.

Stokes, Wanklyn, Odling, Brayley, Foster, Williamson. Weiter haben dieselbe Ihrer Beurtheilung unterworfen : W. Stanley Jevons (1), welchem Brodie (2) antwortet, worauf Jevons (3) replicirt und erklärt, dafs in den neuen Symbolen Brodie's Nichts enthalten sei, was zugleich neu und wahr wäre; Williamson (4); Odling (5); F. O. Ward (6); A. Crum Brown (7); Kekulé (8); F. Gregory (9).

Bestimmung des sp. Gew. fester Körper.

Gentilé (10) hat ein Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichts mitgetheilt, nach welchem in ein bis zu einer Marke mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäfs von bekanntem Gewicht so viel von dem auf sein spec. Gewicht zu untersuchenden Körper eingeführt wird, bis die Flüssigkeit zu einer zweiten, einem Volumzuwachs von 1 CC. entsprechenden Marke emporgestiegen ist; die Gewichtszunahme in Grammen stellt dann das spec. Gewicht dar. Das Gefäfs kann aufrecht auf die Wagschale gestellt werden und ist da, wo die Marken sich befinden, zur Erzielung gröfserer Genauigkeit verengt. Die Flüssigkeit ist je nach Umständen Wasser, Alkohol, Aether (11).

Bestimmung des sp. Gew. von Flüssigkeiten und festen Körpern.

J. Serra-Carpi (12) hat ein Pendel construirt, welches die Bestimmung des spec. Gewichts fast aller Flüssigkeiten und näher bezeichneter Klassen fester Körper gestattet. Der Schwingungsmittelpunkt befindet sich zwischen zwei Linsen, von welchen die am oberen Ende der Stange befindliche für Flüssigkeiten ein Gefäfs von passenden Dimensionen darstellt. Das Verfahren beruht

(1) Laborat. I, 220. — (2) Das. 233. — (3) Das. 256. — (4) Chem. News XVI, 39; Lab. I, 230. — (5) Das. 232. — (6) Chem. News XVI, 39. — (7) Phil Mag. [4] XXXIV, 129. — (8) Lab. I, 303; Sill. Am. J. XLIV, 270. — (9) Edinburgh Philosophical Transactions XIV, 212. — (10) J. pharm. [4] V, 401; Zeitschr. anal. Chem. VII, 81. — (11) Vgl. Jahresber. f. 1858, 5; f. 1862, 3. — (12) Compt. rend. LXIV, 659.

darauf, dafs die Formeln für das zusammengesetzte Pendel auch die Dichte der es zusammensetzenden Theile enthalten.

Bestimmung des sp. Gew. von Dämpfen.

W. M. Watts (1) hat ein auf dem Gay-Lussac'-schen Princip beruhendes Verfahren zur Dampfdichtebestimmung angegeben, welches bei grofser Genauigkeit bis zu 300° anwendbar ist und eine Reihe von Bestimmungen bei steigenden Temperaturen mit derselben Substanz auszuführen gestattet. Anstatt der graduirten Röhre von Gay-Lussac wird eine Glaskugel von 150 bis 200 CC. Inhalt benutzt, durch deren Hals ein aus einer Glasröhre gefertigter eingeriebener Hohlstöpsel bis auf den Boden reicht und an seinem oberen, etwa 40^{mm} über den Hals hervorragenden Ende umgebogen ist. Die Kugel wird bis zu einer Marke am Hals mit trockenem Quecksilber gefüllt und das am besten offene, in eine Capillarröhre ausgezogene, die Substanz enthaltende Röhrchen mit dem Stöpsel in das Quecksilber hinabgedrückt. Die ganze Vorrichtung wird dann mittelst eines geeigneten Halters, der den Stöpsel fest in den Hals der auf einem Drahtring aufsitzenden Kugel drückt, in ein Oel- oder Paraffinbad eingetaucht, dessen Temperatur vor der Ablesung während einiger Minuten constant sein mufs oder nur sehr langsam steigen darf. Indem die Substanz sich in Dampf verwandelt, tritt Quecksilber durch den Hohlstöpsel aus, welches gesammelt und gewogen wird. — Für jede Kugel ermittelt man ein- für allemal den Inhalt durch Wägen des Quecksilbers, welches sie und der Hohlstöpsel bei einer bestimmten Temperatur fafst, ferner das Gewicht des Quecksilbers, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Kugel bis an die Marke am Hals füllt. Man kann dann aus dem Gewicht des ausgetretenen Quecksilbers das Volum des Dampfs berechnen. Dieses bezieht sich auf einen Druck, der um die in dem

(1) Lab. I, 225; im Ausz. Zeitsch. Chem. 1867, 481; Zeitschr. anal. Chem. VII, 82; Bull. soc. chim. [2] IX, 46.

Bestimmung des sp. Gew. von Dämpfen.

Hohlstöpsel herausragende Quecksilbersäule größer ist als der Luftdruck. Um die nöthige Berichtigung zu bestimmen, werden nach einander bestimmte Gewichte von Quecksilber in die Kugel gebracht und der Abstand der Quecksilberoberfläche von dem Ende der Röhre gemessen. So erhält man Zahlen zur Aufstellung einer Tabelle, welche die an dem jeweiligen Luftdruck anzubringende Correction für verschiedene Gewichte des in der Kugel zurückbleibenden Quecksilbers angiebt. Es sei nun w das Gewicht der Substanz, T die corrigirte Temperatur, H der Barometerstand, W' das Gewicht des aufgefangenen Quecksilbers, V das Volum (1) der mit Hohlstöpsel versehenen Kugel bei 0° und W das Gewicht des Quecksilbers, welches die Kugel bis zur Marke am Hals füllt. Die Kugel enthält daher zur Zeit der Beobachtung ein Gewicht Quecksilber $= W - W'$, für welches aus der Tabelle zur Druckcorrection die entsprechende Höhe h abgelesen wird. Bedeutet ferner h' die Spannung des Quecksilberdampfs bei der Temperatur T, so ist die gesuchte Dampfdichte für 0°

$$D = \frac{760(1 + 0{,}00367\,T)\,w}{\left\{V(1 + 0{,}000025\,T) - \frac{W - W'}{13{,}59}(1 + 0{,}00018\,T)\right\}\left(H + \frac{h}{1 + 0{,}00018\,T} - h'\right)0{,}0012932}.$$

Für gewöhnliche Zwecke können die wenig beträchtlichen und einander entgegengesetzten Berichtigungen für die Ausdehnung des Glases und der Quecksilbersäule vernachlässigt werden und man kann aus dem Gewicht des in der Kugel zurückgebliebenen Quecksilbers $(W - W')$ das Volum desselben bei T^0 berechnen und von V abziehen; man hat so das Volum des Dampfs bei T^0 und einem Druck von $(H - h)^{mm}$; man berechnet hiernach das Gewicht eines gleichen Volums Luft unter denselben Umständen und theilt damit in die angewandte Gewichtsmenge der Substanz. Bei der Bestimmung der Wasserdampfdichte erhaltene Zahlen ergaben nach der ausführlichen Berechnung $D = 0{,}6293$,

(1) Der von der Glasmasse des Substanzröhrchens eingenommene Raum bleibt unberücksichtigt. A. N.

nach der abgekürzten Berechnung D = 0,6291; die theoretische Dichte ist 0,624. — Will man eine Reihe von Beobachtungen anstellen, so hat man nur nach Ablesung der niedersten Temperatur das Auffanggefäfs für das Quecksilber zu wechseln und die Temperatur auf einen höheren Punkt für eine zweite Beobachtung steigen zu lassen. — Schliefslich macht Watts auf die Bedeutung der Dampfdichte einer Mischung zweier flüchtigen Körper für Ermittelung des Mengenverhältnisses der Bestandtheile aufmerksam.

Bestimmung des sp. Gew. von Dämpfen und Gasen.

R. Bunsen (1) hat das bisher übliche Verfahren zur Ermittelung des spec. Gewichts von Gasen und Dämpfen abgeändert, um mit den bequemsten und einfachsten experimentellen Mitteln und den wenigsten Beobachtungselementen eine möglichst grofse Genauigkeit zu erreichen. Bunsen's Verfahren beruht zunächst auf der leichten Herstellung von Glasgefäfsen, welche bis auf Hundertel eines Cubikcentimeters in ihrem Rauminhalte übereinstimmen und deren Glasmassen dabei bis auf Bruchtheile eines Milligramms ein und dasselbe Gewicht haben. Das Erstere wird dadurch erreicht, dafs man zunächst den Rauminhalt der aus Glasröhren annähernd gleich gefertigten Gefäfse durch Bestimmung der Gewichte der von ihnen gefafsten Wassermengen ermittelt und den Hohlraum der gröfseren Gefäfse demjenigen des kleinsten gleich macht, indem man durch die capillaren Spitzen der ersteren massive Glasfäden einfallen läfst, deren Gewichtsmenge aus ihrem eigenen spec. Gewicht und dem Unterschied der Rauminhalte der betreffenden Gefäfse so zu berechnen ist, dafs ihr Volum diesem Unterschiede gleichkommt. Das Gewicht der Gefäfse wird dadurch ausgeglichen, dafs man den leichteren je ein Glasstäbchen zulegt, dessen Gewicht dem Unterschied der Gewichte des schwersten und des betreffenden

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 273; Zeitschr. anal. Chem. VI, 1; Zeitschr. Chem. 1867, 326; Phil. Mag. [4] XXXIV, 1.

Bestimmung des sp. Gew. von Dämpfen und Gasen.

Glasgefäfses gleich zu machen ist. Bunsen's Verfahren beruht ferner auf der Anwendung eines unveränderlichen vollkommen luftdichten Verschlusses, der es möglich macht, ein und dasselbe ein- für allemal gewogene Gefäfs beliebig oft zur Bestimmung des spec. Gew. von Gasen sowohl als von Dämpfen benutzen zu können. Es wird dieser hergestellt durch 50^{mm} lange und etwa 5^{mm} weite, nach ihrer Mitte hin sich allmälig etwas verengende Glasröhren, deren innere Wandungen mit nicht vulkanisirtem Caoutchouc ausgefüllt sind und deren eines Ende mit einem Glasstöpselchen verschlossen wird, während man in das andere die ausgezogene Spitze der Glasgefäfse steckt. Die Gewichte der Caoutchoucverschlüsse werden durch an den Glasstöpselchen erfolgendes Abbrechen oder Anschmelzen ebenfalls gleich gemacht. Jedes Gefäfs bekommt eine Nummer, mit welcher auch das zugehörende gewichtausgleichende Glasstäbchen und der zugehörende Stöpsel versehen werden. Das Gefäfs, welches gar keine Glasfäden enthält (I), dient zur Aufnahme der Gase oder Dämpfe, deren spec. Gewicht bestimmt werden soll. Das Gefäfs, welches die wenigsten Glasfäden enthält (II), dient zur Aufnahme trockener atmosphärischer Luft. Das Gefäfs, welches die meisten Glasfäden enthält (III), wird mittelst einer Quecksilberluftpumpe völlig von Luft befreit und dann zugeschmolzen. Ein viertes Gefäfs wird mit der darin befindlichen Luft von beliebiger Beschaffenheit zugeschmolzen und dient bei allen Wägungen als Tara auf der rechten Schale. Um bei allen späteren Wägungen stets nur eine und dieselbe Wagschale zum Auflegen der Gewichte benutzen zu können, ist es noch zweckmäfsiger, auch diese Tara erst luftleer zu machen und dann zuzuschmelzen. Ein fünftes Gefäfs wird zurückgelegt, um mit Hilfe desselben jederzeit ein neues Gefäfs herstellen zu können, wenn eins der vier übrigen unbrauchbar wird. — Denken wir uns (I) mit dem zu untersuchenden Gase oder Dampfe, (II) mit trockener atmosphärischer Luft angefüllt und beide unter ein und demselben unbe-

kannten Druck und bei einer und derselben unbekannten Temperatur mit ihren Caoutchouchülsen verschlossen, so ist die Gewichtsdifferenz P zwischen (I) und (II) dividirt durch den Gewichtsunterschied Q zwischen (II) und (III) das gesuchte, auf Luft als Einheit bezogene spec. Gewicht :

Bestimmung des sp. Gew. von Dämpfen und Gasen.

$$s = \frac{P}{Q}$$

Ist man nicht im Besitz der Mittel, das Gefäfs (III) vollständig luftleer zu machen, so berechnet man aus dem Volum desselben, der Temperatur und dem Manometerstande der Luftpumpe beim Zuschmelzen das Gewicht λ des nicht fortgeschafften Luftrückstandes und man hat dann

$$s = \frac{P + \lambda}{Q + \lambda}.$$

Um die Gefäfse mit trockener atmosphärischer Luft und mit Gas oder Dampf auf ein und dieselbe constante Temperatur zu erhitzen, hat Bunsen einen Thermostaten construirt, bezüglich dessen, wie bezüglich des Einfüllens wir auf die im Original befindliche Beschreibung und Zeichnung verweisen. — Bunsen theilt ferner nach der beschriebenen Methode ausgeführte Bestimmungen mit als Beweise für die erreichbare grofse Genauigkeit. — Da das spec. Gew. der Dämpfe nicht unwesentlich von der Temperatur abhängt, bis zu welcher dieselben bei dem Versuch erhitzt wurden, so ist es unter Umständen von Werth, diese Temperatur genau angeben zu können. Dieselbe läfst sich am besten aus dem Gewicht P_1 der im Gefäfs (III) enthaltenen trockenen atmosphärischen Luft, deren Volum V aus der Calibrirung bekannt ist, berechnen, wenn man bei dem Verschliefsen des Gefäfses noch den Barometerstand P beobachtet. Nennt man den Ausdehnungscoëfficienten der Luft α, den des Glases β und setzt man

$$\frac{0{,}76 \cdot 773\, P_1}{V \cdot P} = A,$$

so ist die gesuchte Temperatur

$$t = \frac{A - 1}{\beta - \alpha A}.$$

Spec. Volum.

E. Jungfleisch (1) hat in Fortsetzung Seiner Untersuchungen (2) über die physikalischsn Eigenschaften der Chlorsubstitutionsproducte des Benzols folgende Ergebnisse erhalten :

1) Dichtigkeiten und spec. Vol. bei den Siedepunkten

	Siedepunkt	Dichte	Spec. Vol.	Diff. der sp. Vol.
Θ_6H_6	80,5°	0,812*)	96,059	
Θ_6H_5Cl	133	0,980	114,795	18,736
$\Theta_6H_4Cl_2$	171	1,123	130,899	16,104
$\Theta_6H_3Cl_3$	206	1,227	147,921	17,022
$\Theta_6H_2Cl_4$	240	1,315	164,258	16,337
Θ_6HCl_5	270	1,370	182,846	18,588
Θ_6Cl_6	317	1,437	197,916	15,070.

*) nach H. Kopp, Jahresber. f. 1847/48, 66.

Die spec. Vol. nehmen hiernach fast constant um 16,9 im Mittel zu, doch ist die Zunahne bei den paaren Substitutionsproducten (15,8 im Mittel) ausnahmslos geringer, als bei den unpaaren (18,1 im Mittel).

2) Dichtigkeiten und spec. Vol. bei den Schmelzpunkten

	Schmelzpunkt	Dichte	Spec. Vol.	Diff. der sp. Vol.
Θ_6H_6	+3°	0,895	87,151	
Θ_6H_5Cl	—40	1,177	95,582	8,431
$\Theta_6H_4Cl_2$	+53	1,250	117,600	22,018
$\Theta_6H_3Cl_3$	+17	1,457	124,571	6,971
$\Theta_6H_2Cl_4$	139	1,448	149,171	24,600
Θ_6HCl_5	74	1,625	154,154	4,983
Θ_6Cl_6	228	1,585	179,811	25,657.

Es nimmt hiernach beim Uebergang eines paaren Substitutionsproducts in ein unpaares das spec. Volum um 24,1 im Mittel, beim Uebergang eines unpaaren in ein paares um 6,8 im Mittel zu. — Eine Vergleichung der paaren und der unpaaren Substitutionsproducte jeder unter sich ergiebt nahezu gleiche Differenzen :

	Spec. Vol.	Diff.
Θ_6H_6	87,151	
$\Theta_6H_4Cl_2$	117,600	30,449
$\Theta_6H_2Cl_4$	149,171	31,571
Θ_6Cl_6	179,811	30,640

	Spec. Vol.	Diff.
Θ_6H_5Cl	95,582	
$\Theta_6H_3Cl_3$	124,571	28,989
Θ_6HCl_5	154,154	29,583

Der Mittelwerth dieser Unterschiede ist 30,2.

(1) Compt. rend. LXIV, 911; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] VIII, 145; Zeitschr. Chem. 1867, 357; Chem. Centr. 1868, 317. — (2) Jahresber. f. 1865, 517; f. 1866, 550.

Relatives Volum.

P. Kremers (1) hat unter Zugrundelegung des von Ihm beschriebeneu Körpernetzes (2) die relativen Volumina, welche die Verbindungen erster Ordnung bei mittlerer Temperatur besitzen, einer vergleichenden Betrachtung unterzogen.

Molecularvolum.

L. Meyer (3) hat unter Zugrundelegung der Ergebnisse einer Theorie der Reibung (4) der Gase, welche sich unmittelbar an die von Clausius (5) und Anderen entwickelte Theorie der Gase anschliefst, für 19 Gase aus den Reibungscoëfficienten (6) die relativen Räume berechnet, welche die kugelförmig gedachten Gasmolecüle mit ihrer Masse (beziehungsweise ihre Wirkungssphären) erfüllen, und darauf aufmerksam gemacht, dafs die nach H. Kopp's Regel bestimmten Molecularvolume dieser Körper im flüssigen Zustande grofsentheils dieselben Verhältnisse zeigen.

A. Naumann (7) hat gleichzeitig aus gleicher Grundlage die relative Gröfse der kugelförmig vorgestellten Molecüle für dieselben Gase abgeleitet und dabei als Molecularvolum den von einem Molecül erfüllten Raum bezeichnet, in welchen andere Molecüle nicht eindringen können, ohne das Molecül in seinem bisherigen Bestand zu vernichten.

Nachstehende Tabelle giebt die relativen Zahlenwerthe nach Meyer, welche auf das Molecularvolum der schwefligen Säure im flüssigen Zustand 43,9 bezogen sind, und nach Naumann, für welche die den Wasserstoff betreffenden Werthe = 1 gesetzt sind :

(1) Pogg. Ann. CXXX, 77. — (2) Jahresber. f. 1863, 13. — (3) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 129. — (4) Maxwell, Phil. Mag. 1860, [4] XIX, 19, 31; O. E. Meyer, Pogg. Ann. 1865, CXXV, an mehreren Orten. — (5) Jahresber. f. Physik v. F. Zamminer f. 1857, 35; Pogg. Ann. 1857, C, 353; 1858, CV, 248. — (6) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 1866, CXXVII, 378. — (7) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 252; Phil. Mag. [4] XXXIV, 551.

Molecularvolum.

Namen der Gase	Zusammensetzung	Verhältnisse der			
		Molecularvolume		Molecularquerschnitte	Molecularhalbmesser
		L. Meyer	A. Naumann		
Wasserstoff . . .	H_2	6,0	1	1	1
Sauerstoff . . .	Θ_2	13,8	2,32	1,75	1,32
Stickstoff. . . .	N_2	15,8	2,57	1,88	1,37
Chlor	Cl_2	44,1	7,41	3,80	1,95
Kohlenoxyd . . .	$\mathrm{C}\Theta$	15,4	2,59	1,88	1,37
Stickoxyd . . .	$N\Theta$	15,9	2,68	1,93	1,39
Chlorwasserstoff .	HCl	24,1	4,06	2,54	1,59
Kohlensäure . .	$\mathrm{C}\Theta_2$	26,7	4,49	2,72	1,65
Stickoxydul . . .	$N_2\Theta$	26,7	4,49	2,72	1,65
Schwefelwasserstoff	H_2S	30,0	5,04	2,94	1,71
Schweflige Säure .	$S\Theta_2$	43,9	7,38	3,79	1,95
Ammoniak . . .	NH_3	23,6	3,96	2,50	1,58
Cyan	C_2N_2	55,1	9,26	4,41	2,10
Sumpfgas . . .	$\mathrm{C}H_4$	19,4	3,22	2,18	1,48
Methylchlorid . .	$\mathrm{C}H_3Cl$	48,2	8,10	4,03	2,01
Aethylen	C_2H_4	33,6	5,65	3,17	1,78
Aethylchlorid . .	C_2H_5Cl	66,0	11,09	4,97	2,23
Methyläther . .	$\mathrm{C}_2H_6\Theta$	53,8	9,05	4,34	2,08

Bestimmung hoher (Siede-) Temperaturen.

Berthelot (1) hat zur Bestimmung von Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des Quecksilbers ein durch Quecksilber abgesperrtes Luftthermometer beschrieben. Dasselbe besteht aus einem cylindrischen Glasgefäfs von etwa 4 CC. Rauminhalt, an welches am oberen Ende eine Capillarröhre angeschmolzen ist, deren überall gleicher innerer Durchmesser nur ungefähr $^1/_5{}^{mm}$ beträgt, damit die Luftmenge in dem Capillarrohr und der Einflufs von Temperaturänderungen auf dieselbe verhältnifsmäfsig sehr gering und somit zu vernachlässigen sei. Diese Röhre erhebt sich fast senkrecht 200^{mm} lang, ist dann rechtwinkelig umgebogen und geht lothrecht nach unten in einer Länge von 720 bis 730^{mm}; von hier ist dieselbe nach oben zurückgebogen, um nach einer Steigung von 20^{mm} in ein am oberen Ende offenes Kugelgefäfs von 30^{mm} Durchmesser zu endigen.

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 387; Ann. ch. phys. [4] XIII, 144; Zeitschr. Chem. 1868, 348; Chem. Centr. 1868, 382; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 257.

Bestimmung hoher (Siede-) Temperaturen.

Am langen verticalen Arm läfst sich ein in Millimeter getheilter Mafsstab verschieben. Nachdem man diese Vorrichtung ausgetrocknet hat, wird in die Kugelröhre Quecksilber gegossen und hierauf bis auf etwa 200^{mm} ausgepumpt, so dafs ein Theil der Luft des cylindrischen Gefäfses austritt. Bei nachheriger Einwirkung des Luftdrucks steigt dann das Quecksilber bis zu einer gewissen Höhe in die Capillarröhre. Indem man das cylindrische Gefäfs nach einander in schmelzendes Eis, siedendes Wasser, siedendes Quecksilber, siedenden Schwefel bringt, erhält man die Temperaturpunkte 0°, 100°, 350°, 440°, mit deren Hilfe sich die am Mafsstab anzubringende Temperaturskala fertigen läfst. Aendert sich der Luftdruck, so reicht es hin, *Einen* dieser Temperaturpunkte, z. B. den Eispunkt oder den Siedepunkt, von Neuem zu bestimmen und die Skala entsprechend zu verschieben, was bei jeder Anwendung des Instruments geschehen mufs. Dieses Thermometer zeigt die Temperaturen bis auf 2 bis 3° genau an. Würde man das Gefäfs und den ersten Theil der Röhre aus Porcellan fertigen, so könnte man Temperaturen von 500 bis 1000° und darüber bestimmen. Die beschriebene Form ist diejenige eines Destillationsthermometers und kann je nach der Anwendung geeignet abgeändert werden. — Mit Hülfe dieses Thermometers wurde die Unveränderlichkeit des Siedepunkts des Schwefels von Neuem festgestellt, der Siedepunkt des Retens zu 390°, derjenige des Perchlornaphtalins zu 403° gefunden.

Flammentemperatur u. stufenweise Verbrennung.

R. Bunsen (1) hat Versuche angestellt über die Temperatur der Flammen des Kohlenoxyds und Wasserstoffs. Wird ein brennbares mit Sauerstoff gemischtes Gas entzündet, so erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche aus

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 161; Phil. Mag. [4] XXXIV, 489; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 21; N. Arch. ph. nat. XXXI, 286.

Flammentemperatur u. stufenweise Verbrennung.

der Verbrennungswärme des Gases und aus der specifischen Wärme der Verbrennungsproducte für den Fall berechnet werden kann, dafs die Verbrennung bei der in dem Gemische herrschenden Temperatur eine vollständige ist. Ist die Verbrennung dagegen eine unvollständige, so läfst sich die Verbrennungstemperatur mit weiterer Beihülfe des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes berechnen, wenn man den Druck kennt, welchen das in einem verschlossenen Gefäfs explodirende Gasgemisch ausübt. Bunsen hat diesen Druck für Mischungen von Kohlenoxyd oder Wasserstoff mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff und Stickstoff durch den Versuch ermittelt, unter Anwendung eines zu diesem Zweck construirten Apparats, dessen Beschreibung und Abbildung im Original gegeben ist. Aus der hiernach gefundenen Verbrennungstemperatur bestimmte sich die Gewichtsmenge des verbrennlichen Gases (des Kohlenoxyds oder des Wasserstoffs), welche in dem Augenblick, wo das Maximum der Flammentemperatur erreicht wurde, verbrannt war, und somit auch die Gewichtsmenge desselben, welche bei dieser Temperatur die Fähigkeit zu verbrennen verloren hatte. — Die nachstehende Tabelle enthält die Berechnungen sämmtlicher Versuche, geordnet nach den Temperaturmaximis $t_1 - t$, welche die einzelnen auf Volumina berechneten Gasgemische von 0° bei der Verbrennung in einem geschlossenen Gefäfs erreichen. Columne III gibt die Temperaturmaxima für die in Columne I und II aufgeführten Gemische; Columne IV enthält den Bruchtheil des verbrannten Gases (Kohlenoxyds oder Wasserstoffs) :

Flammentemperatur u. stufenweise Verbrennung.

I.	II.	III.	IV.	Mittel	Abweichung vom Mittel
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	0,0000 Vol.	3172°	0,351		+ 0,0194
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	0,0000 Vol.	2893	0,319		— 0,0126
2/3 Vol. H 1/3 Vol. O	0,0000 Vol.	2854	0,338	0,3316	+ 0,0064
2/3 Vol. H 1/3 Vol. O	0,0000 Vol.	2833	0,336		+ 0,0044
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	0,1079 Vol. O	2558	0,314		— 0,0176
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	0,6857 Vol. CO	2471	0,460		— 0,0421
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	0,8554 Vol. O	2325	0,478		— 0,0241
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	1,0861 Vol. O	2117	0,490		— 0,0121
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	1,2563 Vol. N	2084	0,515		+ 0,0129
2/3 Vol. H 1/3 Vol. O	1,2599 Vol. N	2024	0,547	0,5021	+ 0,0449
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	1,2563 Vol. N	1909	0,470		— 0,0321
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	1,7145 Vol. O	1726	0,520		+ 0,0179
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	2,1559 Vol. O	1460	0,512		+ 0,0099
2/3 Vol. CO 1/3 Vol. O	3,1629 Vol. CO	1146	0,527		+ 0,0249

Hieraus ergiebt sich, dafs sowohl bei dem reinen Kohlenoxydknallgase als auch bei dem Wasserstoffknallgase während des Temperaturmaximums von dem ganzen vorhandenen Wasserstoff oder Kohlenoxyd fast ganz genau nur der dritte Theil verbrennt, während die übrigen 2/3 durch Erhitzen auf jene hohen Temperaturen von 2558° bis 3033° die Fähigkeit sich zu verbinden vorloren haben; dafs ferner bei denselben beiden Knallgasen, wenn 1 Vol. derselben successiv mit 0,686 bis 3,163 Vol. nicht mitverbrennenden Gases verdünnt wird und die Flammèntemperatur in Folge dessen successiv von 2471° auf 1146° herabsinkt, bei allen Temperaturen innerhalb dieses Intervalls fast ganz genau die Hälfte des Kohlenoxyds oder Wasser-

Flammen-temperatur u. stufenweise Verbrennung.

stoffs verbrennt, während in der anderen Hälfte Sauerstoff und Kohlenoxydgas oder Sauerstoff und Wasserstoff die Fähigkeit, sich mit einander zu verbinden, eingebüſst haben. Bunsen folgert hiernach, daſs die Verbrennung von Gasen auf ganz anderen Vorgängen beruhe als man bisher angenommen habe. Wird Kohlenoxydknallgas entzündet und seine Temperatur dadurch von 0° auf 3033° gesteigert, so enthält es $^2/_3$ des vorhandenen Kohlenoxydgases in unverbranntem und unverbrennlichem Zustande; die Temperatur 3033° erniedrigt sich jetzt durch Strahlung und Leitung auf 2558°, ohne daſs von diesen $^2/_3$ Kohlenoxydgas etwas verbrennen kann; sinkt die Temperatur um noch etwas weiter herab, so beginnt von Neuem eine Verbrennung, welche den weiteren, durch Strahlung und Leitung bedingten Wärmeverlust ersetzt und die Temperatur von 2558° wieder herstellt, ohne eine Erhitzung über diese Temperatur bewirken zu können; daher folgt auf die von 3033° stetig abnehmende Temperatur abermals eine so lange constant bleibende von 2558°, bis gerade die Hälfte des Kohlenoxydgases verbrannt ist; es tritt jetzt eine dritte Phase ein, bei der bis zur Abkühlung des entflammten Gemisches auf mindestens 1146° wiederum gar keine Verbrennung erfolgt. Da das Gasgemisch nach dem Erkalten ganz aus Kohlensäure besteht, so müssen sich diese abwechselnden Phasen constanter und abnehmender Temperaturen auch noch unterhalb 1146° wiederholen, bis der letzte Antheil des Gases verbrannt ist. Diese discontinuirliche gleichsam stufenweise erfolgende Verbrennung eines gleichförmigen Gemenges brennbarer Gase mit Sauerstoff ordnet Bunsen einem von Ihm früher (1) ausgesprochenen Gesetz unter. — Wenn die Kohlensäure bei allmälig gesteigerter Temperatur in derselben Weise in Sauerstoff und Kohlenoxyd zerfällt, wie sie aus Kohlenoxyd und Sauerstoff bei dem

(1) Jahresber. f. 1853, 306.

Uebergang aus hohen in niedere Temperaturen entsteht, so mufs eine Reihe specifischer Gewichtsbestimmungen dieses Gases folgende Werthe geben : bei 0° = 1,5202; zwischen 1146 und 2558° = 1,2162; zwischen 2558° und 3033° = 1,1402. Aehnliches würde für den Wasserdampf gelten. — Gelegentlich dieser Untersuchung hat Bunsen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung in reinem Wasserstoffknallgas zu 34 Metern in der Secunde, diejenige in Kohlenoxydknallgas zu nicht einmal 1 Meter in der Secunde durch besondere Versuche bestimmt. Verdünnt man die explosiven Gasgemenge allmälig mehr und mehr mit einem Gase, welches nicht selbst mit an der Verbrennung Theil nimmt, so zeigt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung immer mehr verlangsamt, bis man endlich, wenn das Gemisch an der Grenze der Verbrennlichkeit angekommen ist, das Fortschreiten der Entzündung sogar mit blofsem Auge verfolgen kann. Für die besprochenen Versuche hat Bunsen das Explosionsgefäfs so eingerichtet, dafs für reines Wasserstoffknallgas die Zeit, in welcher die gesammte Gasmasse in jenem Gefäfs zur vollständigen Verbrennung gelangte und daher ihr Temperaturmaximum erreichte, nicht mehr als $^1/_{4000}$ Secunde betrug, während die Temperatur nach Verlauf von $^1/_{65}$ Secunde so wenig gesunken war, dafs die Flamme immer noch eine grelle Beleuchtung hervorbrachte.

Flammentemperatur u. stufenweise Verbrennung.

H. Fizeau (1) hat unter Anwendung des für Seine früheren Untersuchungen über Ausdehnung fester Körper durch Erwärmung ersonnenen Verfahrens (2) die Ausdehnungscoëfficienten mehrerer Metall-Chloride, -Bromide und -Jodide bestimmt, welche im Allgemeinen sehr beträchtlich sind. Als merkwürdigstes Resultat Seiner Untersuchungen

Ausdehnung fester Körper durch Erwärmung.

(1) Compt. rend. LXIV, 314, 771; Instit. 1867, 130; J. pharm. [4] VI, 435; N. Arch. ph. nat. XXIX, 74; Bull. soc. chim. [2] VIII, 161; J. pr. Chem. C, 507; Pogg. Ann. CXXXII, 292; im kurzen Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 171. — (2) Jahresber. f. 1865, 20; f. 1866, 25.

Ausdehnung fester Körper durch Erwärmung.

ergiebt sich für das Jodsilber eine allmälige Volumverminderung bei steigender und Volumvergröfserung bei abnehmender Temperatur, wenigstens zwischen den Temperaturgrenzen — 10 und + 70°, so dafs also für dasselbe ein negativer Ausdehnungscoëfficient zu verzeichnen ist, dessen Zahlenwerth entsprechend der Zusammenziehung mit steigender Temperatur mehr und mehr wächst. Das Jodsilber wurde auf seine Ausdehnung in drei Formen untersucht: als einzelner künstlich bereiteter hexagonaler Krystall, als gegen 400° geschmolzene krystallinische Masse und in amorphem Zustand, indem niedergeschlagenes Jodsilber in der Kälte durch starken Druck zu einer gleichartigen fest zusammenhängenden Masse geformt wurde, die in dünnen Schichten ohne merkliche Einwirkung auf polarisirtes Licht war. — Die folgende Zusammenstellung der Ergebnisse von Fizeau enthält die Ausdehnungscoëfficienten bei 40°, und zwar den linearen $\left(\alpha_{\vartheta = 40}^{\text{lin}}\right)$: A in der Richtung der Hauptaxe beziehungsweise in der Längsrichtung eines Cylinders, B in einer darauf senkrechten Richtung, C den mittleren $\frac{A + 2B}{3}$; und den cubischen $\left(\alpha_{\vartheta = 40}^{\text{cub}}\right)$; ferner den bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgenden mittleren Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten in Hundertmillionteln $\frac{\Delta \alpha}{\Delta \vartheta}$; letzterer ist ziemlich unsicher, weil auf ihn die Versuchsfehler einen bedeutenden Einflufs haben.

		$\alpha_{\vartheta = 40}^{\text{lin}}$	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta \vartheta}$
Jodsilber, geschmolzen, krystallinisch *)		— 0,00000139 **)	— 1,4
Jodsilber als hexagonaler Krystall ***)	A	— 0,000003966	— 4,27
	B	+ 0,000000647	+ 1,38
	C	— 0,000000891 †)	— 0,508

*) Dichte bei 0° = 5,687 nach H. Deville. — **) Dieser Ausdehnungscoëfficient ändert sich nicht, auch wenn das geschmolzene Jodsilber wiederholte Erwärmung und Abkühlung oder eine mehrstündige Erwärmung auf 100° erfahren hatte. Die Längenabnahme durch Erwärmung und Längenzunahme beim Erkalten wurde auch durch den bekannten Hebelapparat controlirt. — ***) Dichte bei 14° = 5,669 nach Damour. Die von Descloizeaux studirten optischen Eigenschaften sind diejenigen eines optisch-einaxigen Krystalls mit positiver Doppelbrechung; der Brechungsindex des gewöhnlichen Strahls für Gelb = 2,23, derjenige des aufsergewöhnlichen sehr wenig gröfser. — †) Unmittelbare Beobachtungen in einer zur Hauptaxe um nahe 54°44′ geneigten Richtung ergaben als mittleren Ausdehnungscoëfficienten annähernd 0,00000093.

Ausdehnung fester Körper durch Erwärmung.

		$\overset{lin}{\alpha}_{\vartheta} = 40$	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta \vartheta}$
Jodsilber als amorpher gepreſster Niederschlag *)	A	— 0,0000016625	— 2,01
	B	— 0,0000012225	— 1,38
	C	— 0,00000137	— 1,6
Chlorkalium, cubisch		+ 0,000038026	+ 5,15
Steinsalz, cubisch		+ 0,000040390	+ 4,49
Salmiak, cubisch		+ 0,000062546	+ 29,75
Chlorsilber, cubisch		+ 0,000032938	+ 12,23
Bromkalium, cubisch		+ 0,000042007	+ 9,78
Bromsilber, cubisch		+ 0,000034687	+ 3,83
Jodkalium, cubisch		+ 0,000042653	+ 16,76
Jodquecksilber, quadratisch, geschmolzen, krystallinisch . .		+ 0,000023877	+ 19,96
Jodblei, hexagonal, geschmolzen, krystallinisch		+ 0,000033598	+ 5,84
Jodcadmium, hexagonal, geschmolzen, krystallinisch . .		+ 0,000029161	+ 17,47

*) Dichte = 5,569 nach Damour.

Fizeau bemerkt, daſs unter der Voraussetzung, das geschmolzene Jodsilber folge oberhalb und unterhalb des beobachteten Temperaturintervalls dem gleichen Gesetze der Volumänderung, demselben gegen — 60° ein Volummaximum oder Dichtigkeitsminimum zukommen würde.

H. Sainte-Claire Deville (1) reiht an die Beobachtungen von Fizeau zunächst einige Bemerkungen über künstliche Darstellung der Jodsilberkrystalle (vgl. bei Silber) und zeigt dann, daſs für die Bildung von Jodsilber die Contraction einen negativen Werth annehme, was eine nothwendige Folge des von Fizeau entdeckten negativen Ausdehnungscoëfficienten sei.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

F. Rossetti (2) hat Versuche über das Dichtigkeitsmaximum und die Ausdehnung des destillirten Wassers unter Benutzung einer thermometerartigen Vorrichtung (Dilatometers) von etwa 60 CC. Rauminhalt angestellt.

(1) Compt. rend. LXIV, 323; Bull. soc. chim. [2] VIII, 162; Pogg. Ann. CXXXII, 307; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 172. — (2) Ann. ch. phys. [4] X, 461.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

Aus vier Beobachtungsreihen, wovon eine zwischen — 0,38 und 7°,39 38 Dichtigkeitsbestimmungen für aufeinanderfolgende Temperaturen aufweist, findet **Rossetti** das Dichtigkeitsmaximum 1,0001340 bei 4°,07. **Rossetti** giebt eine Uebersicht über die zahlreichen, von verschiedenen Forschern beobachteten und berechneten Werthe für die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers. Folgende Zusammenstellung enthält die in diesen Jahresberichten früher aufgeführten Werthe nebst demjenigen von **Despretz** (nach der Angabe **Rossetti's**) :

Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers

F. Rossetti	H. Kopp*)	Despretz	G. Hagen**)	Plücker u. Geissler†)	C. v. Neumann††)
4°,07	4°,08	4°,00	3°,87	3°,8	3°,68

*) Jahresber. f. 1847/48, 66. — **) Jahresber. f. 1856, 49. — †) Jahresber. f. 1852, 50. — ††) Jahresber. f. 1861, 60.

Rossetti stellt die weiteren Ergebnisse Seiner Beobachtungen und Berechnungen in einer Tabelle zusammen, welche die betreffenden Werthe von einem halben zu einem halben Grade zwischen 0° und 8°,5 und von Grad zu Grad bis zu 50° giebt. Nachstehend folgt ein Auszug derselben :

Dichte und Volum des Wassers *).

d_t = Dichte bei t°, $d_0 = 1$; D_t = Dichte bei t°, $D_{4,07} = 1$.
v_t = Volum bei t°, $v_0 = 1$; V_t = Volum bei t°, $V_{4,07} = 1$.

t	d_t	v_t	D_t	V_t
0°	1,0000000	1,0000000	0,9998660	1,0001340
1	1,0000608	0,9999392	0,9999267	1,0000733
2	1,0001010	0,9998990	0,9999669	1,0000331
3	1,0001258	0,9998742	0,9999917	1,0000083
4	1,0001338	0,9998662	0,9999998	1,0000002
5	1,0001280	0,9998720	0,9999939	1,0000061
6	1,0001070	0,9998930	0,9999727	1,0000273
7	1,0000720	0,9999279	0,9999380	1,0000620
8	1,0000248	0,9999751	0,9998910	1,0001090
10	0,99988	1,00012	0,99975	1,00025
15	0,99929	1,00071	0,99916	1,00084
20	0,99839	1,00161	0,99826	1,00175
25	0,99726	1,00275	0,99711	1,00290

*) Vgl. Jahresber. f. 1865, 23; f. 1856, 50.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

t	d_t	v_t	D_t	V_t
30	0,99588	1,00418	0,99575	1,00428
35	0,99422	1,00581	0,99420	1,00584
40	0,99250	1,00755	0,99238	1,00770
45	0,99052	1,00956	0,99040	1,00971
50	0,98848	1,01181	0,98885	1,01194

Rossetti macht darauf aufmerksam, daſs die Ausdehnungscurve nach beiden Seiten des Dichtigkeitmaximums nicht symmetrisch ist, wie schon Despretz bemerkt habe und die Formel von H. Kopp (1) es besage.

V. Louguinine (2) hat im Laboratorium von Regnault Untersuchungen angestellt über die Dichtigkeit bei verschiedenen Temperaturen und somit auch über die Ausdehnung von Benzol, Toluol, Xylol, Cymol aus Römisch-Kümmelöl und Cymol aus Campher. Er wendete dabei Glasgefäſse an, deren Rauminhalt bis zu verschiedenen Strichen am dünnen Halse bekannt und deren Ausdehnung durch die Wärme ermittelt war; das kleinste faſste 18,8 CC., das gröſste 57,6 CC. Die mit Hülfe eines Wasserbads einige Zeit constant gehaltenen Beobachtungstemperaturen gingen von 0° bis zu 100° für die Homologen des Benzols. Es wurde die Beobachtung gemacht, daſs keines dieser Homologen fest wird selbst bei Temperaturen bis zu — 80°. Für 0° fand Louguinine folgende specifische Gewichte bezogen auf das des Wassers von 0° als Einheit :

Benzol 0,8995 (3); Toluol [0,8753 (4)] und 0,8841 (5);

(1) Jahresber. f. 1847/48, 66. — (2) Ann. ch. phys. [4] XI, 453; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 295; Zeitschr. Chem. 1866, 194. — (3) Mittel aus mehreren Bestimmungen mit verschiedenen Benzolpräparaten, welche Louguinine als die reinsten betrachtete. — (4) Für Toluol aus Steinkohlentheer dargestellt und zwischen 110,7 und 111°,3 siedend. — (5) Für Toluol, welches man aus dem vorbezeichneten Präparate dargestellt hatte, indem man dasselbe durch Behandlung mit einer unzureichenden Menge rauchender Schwefelsäure theilweise in Sulfotoluolsäure überführte, vom unangegriffenen Kohlenwasserstoff trennte und durch Destillation mit Wasser zerlegte. Die untersuchte Probe war dem gröſseren, zwischen 111 und 111°,5 überdestillirenden Antheil des aus der Sulfotoluolsäure wieder abgeschiedenen Toluols entnommen.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

Xylol [0,8697 (1)] und 0,8770 (2), Cymol aus Römisch-Kümmelöl (3) 0,8705; Cymol aus Campher [0,8768 (4)] und 0,8732 (5).

Die eingeklammerten Werthe hat Louguinine als unreineren Präparaten zugehörig für Seine Folgerungen nicht berücksichtigt. Derselbe hält den Unterschied 0,0027 zwischen den Dichten des Cymols aus Römisch-Kümmelöl und desjenigen aus Campher für viel gröfser als die möglichen Versuchsfehler. Zur Berechnung des Volums der 5 Kohlenwasserstoffe, das eines jeden bei 0° = 1 gesetzt, leiten sich aus Louguinine's Versuchen folgende Interpolationsformeln (6) ab :

Benzol	$v = 1,0000 + 0,00116\,t + 0,000002226\,t_2$
Toluol	$v = 1,0000 + 0,001028\,t + 0,000001779\,t^2$
Xylol	$v = 1,0000 + 0,0009506\,t + 0,000001632\,t^2$
Cymol aus Kümmelöl .	$v = 1,0000 + 0,0008952\,t + 0,000001277\,t^2$
Cymol aus Campher .	$v = 1,0000 + 0,000898\,t + 0,000001311\,t^2$

(1) Für zwischen 138 und 139° siedendes Xylol aus Steinkohlentheer. — (2) Für Xylol, welches aus einem weniger reinen, zwischen 137 und 140° siedenden, durch Ueberführung in Sulfoxylolsäure in der beim Toluol angeführten Art erhalten worden war und vollständig zwischen 138 und 138°,5 destillirte. — (3) Der unterhalb 200° destillirende Antheil des käuflichen Kümmelöls wurde durch zweifach-schwefligs. Natron von Cuminol befreit, das Cymol mehrmals über einer concentrirten Lösung von Aetzkali und schliefslich zweimal über Natrium rectificirt. Die auf ihre Dichte untersuchte Hauptmenge ging zwischen 175 und 176° über. — (4) Für Cymol dargestellt durch Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf Campher und destillirend zwischen 177 und 179°. — (5) Für Cymol dargestellt durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Campher, gereinigt durch einmalige Rectification über Natrium, destillirend bei 174 bis 175° (vgl. bei Cymol). — (6) Louguinine hat in Seiner Originalabhandlung nur das Volum des Benzols bei 0° = 1 gesetzt. Bei den übrigen Kohlenwasserstoffen vergleicht Er das Volum gleicher Gewichte derselben bei 0° mit dem Volum eines gleichen Gewichts Benzol als Einheit und setzt demnach bei dieser Temperatur das Volum des Toluols = 1,0174; das des Xylols = 1,0257; das des Cymols aus Kümmelöl = 1,0333; das des Cymols aus Campher = 1,0301. Die mitgetheilten Interpolationsformeln (und die hier nicht mitgetheilten Tabellen) sind von H. Kopp für das Volum eines jeden Kohlenwasserstoffs bei 0° = 1 aus den Louguinine'schen umgerechnet.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

Louguinine hat auch aus nach den Versuchsergebnissen construirten Ausdehnungscurven die verschiedenen Temperaturen zugehörigen Volumen abgeleitet und dieselben mit den aus den Interpolationsformeln berechneten zusammengestellt. — Aus den mitgetheilten Versuchen zieht Louguinine folgende Schlüsse : 1) Die Dichten bei 0° nehmen für die homologen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe in dem Mafse ab, als man vom Benzol bis zu dem Cymol aufsteigt; 2) es scheint, dafs man bei der Betrachtung der Dichten dieser Körper bei 0° eine gewisse Regelmäfsigkeit finden kann. Der Unterschied zwischen den Dichten des Benzols und Toluols bei 0° ist 0,0154; derjenige zwischen den Dichten des Toluols und des Xylols bei 0° ist 0,0071, fast gleich der Hälfte des ersteren Unterschiedes. Wird dieser = a gesetzt, so ist der Unterschied zwischen Toluol und Xylol = $\frac{a}{2}$, und durch Verallgemeinerung würde man dazu kommen, dafs derjenige zwischen Xylol und Cumol = $\frac{a}{4}$, und derjenige zwischen Cumol und Cymol = $\frac{a}{8}$ sei. Man müfste also zur Berechnung der Dichte des Cymols aus derjenigen des Benzols von letzterer abziehen $(a + \frac{a}{2} + \frac{a}{4} + \frac{a}{8}) = 0{,}0289$ und man hätte 0,8995 — 0,0289 = 0,8706, welcher Werth fast identisch ist mit dem für die Dichte des Cymols aus Kümmelöl bei 0° durch den Versuch gefundenen 0,8705; 3) die Ausdehnung ist um so kleiner, je mehr man vom Benzol an in der Reihe der Homologen aufwärts steigt.

H. Kopp (1) hat zu der vorbesprochenen Abhandlung Bemerkungen gemacht. Derselbe zeigt zunächst, dafs das von Louguinine zur Ermittelung der Ausdehnung angewandte mühsame und zeitraubende Verfahren der Bestim-

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 303; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 197.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

mung des spec. Gewichts bei verschiedenen Temperaturen gegenüber dem von Ihm (1) angewandten rasch und leicht auszuführenden Verfahren — die Ausdehnung vermittelst thermometerförmiger Apparate (s. g. Dilatometer), welche nur 1 bis 1,5 CC. der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderten, zu untersuchen — sicher nicht den Vorzug gröfserer Genauigkeit besitzt. Kopp ist dabei der Meinung, dafs es besser gewesen wäre, wenn Louguinine bei dem ziemlich grofsen Temperaturintervall, über welches sich Seine Versuche erstrecken, für Seine Interpolationsformeln noch ein Glied ct^3 hinzugenommen hätte, und hebt hervor, dafs Louguinine zur Ableitung der Interpolationsformeln bei jeder Flüssigkeit nur drei Seiner experimentalen Bestimmungen benutzt und die Genauigkeit dieser Formeln dadurch, dafs Er alle anderen Versuche für die Ableitung derselben unberücksichtigt liefs, erheblich geschmälert habe, während Er (Kopp) schon vor langer Zeit und wiederholt (2) ein Verfahren in Anwendung gebracht und empfohlen habe, welches, ohne die Langwierigkeit einer Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate zu theilen, sämmtliche Beobachtungen in einer sehr einfachen und die Ausgleichung der Beobachtungsfehler befördernden Weise in Rechnung zu nehmen gestatte. Kopp zeigt ferner die Uebereinstimmung der von Ihm früher bezüglich des spec. Gewichts und der Ausdehnung des Benzols (3) und Cymols (4) erhaltenen Ergebnisse mit den von Louguinine jetzt erhaltenen Resultaten, und zweifelt nicht daran, dafs auch für das Toluol und Xylol (welche Kopp nicht untersucht hat) die von Louguinine erhaltenen Zahlen das spec. Gewicht und die Ausdehnung der untersuchten Flüssigkeiten recht genau geben; aber dafür, dafs diese durch fractionirte Destillation aus Steinkohlentheeröl dargestellten und durch theilweise Umwandlung in eine

(1) Jahresber. f. 1847/48, 65; f. 1855, 33. — (2) a. a. O. — (3) Jahresber. f. 1847, 67 (Tabelle). — (4) Jahresber. f. 1855, 18.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

Sulfosäure und Wiederabscheidung gereinigten Flüssigkeiten reines Toluol und reines Xylol gewesen seien, fehle der Beweis, welcher durch nochmalige Anwendung dieser Reinigungsmethode und Ermittelung, ob die physikalischen Eigenschaften sich nicht ändern, hätte erbracht werden können. Nach Kopp geht es ferner über das Zulässige hinaus, dafs Louguinine die beiden Cymole (1) (dasjenige aus Römisch-Kümmelöl und dasjenige aus Campher) auf Grund des beobachteten Unterschieds 0,0027 ihrer spec. Gewichte bei 0° für wesentlich verschieden betrachtet. — Die Schlufsfolgerung Louguinine's über Beziehungen der von Ihm untersuchten physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe Θ_nH_{2n-6} zu der Zusammensetzung oder den Formeln derselben veranlafst Kopp zu der Bemerkung und dem Nachweis, dafs diese Beziehungen nur ein Schatten der allgemeineren Gesetzmäfsigkeiten seien, welche, wie Kopp (2) gezeigt hat, die Betrachtung des spec. Volums bei den Siedepunkten ergiebt. Wiewohl sich die Versuche von Louguinine nur bis zu 100° erstrecken, Toluol aber bei 111°, Xylol bei etwa 138°, Cymol bei etwa 175° siede, es also bedenklich erscheine, die Formeln weit über das Intervall der Versuchstemperaturen hinaus zur Bestimmung der spec. Volume bei den Siedepunkten anzuwenden, so erhielt doch Kopp durch eine derartige Extrapolation Zahlen, welche die von Ihm gefundene Regelmäfsigkeit bestätigen, dafs bei flüssigen Verbindungen, welche demselben Typus angehören, einer Differenz um $n\Theta H_2$ in den Formeln eine Differenz der spec. Volume bei den Siedepunkten von n . 22 entspricht.

G. A. Hirn (3) behandelt in der ersten der bezüglich des Einflusses der Wärme auf die im Innern der Körper stattfindenden Vorgänge in Aussicht gestellten Abhandlun-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1865, 514, 560; ferner Zeitschr. Chem. 1867, 106. — (2) Jahresber. f 1854, 21; f. 1855, 18; f. 1856, 22; vgl. auch Jahresber. f. 1863, 303. — (3) Ann. ch. phys. [4] X, 32, 90.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

gen, welche eine Fortsetzung Seines Werks über mechanische Wärmetheorie bilden sollen, die mit Aenderungen der Temperatur zugleich eintretenden Aenderungen des Volumens und der Wärmecapacität der Flüssigkeiten : Wasser, Schwefelkohlenstoff, Zweifach-Chlorkohlenstoff, wasserfreier Alkohol, Aether und Terpentinöl. Die dargelegten Untersuchungen sollen eine Fortsetzung derjenigen von Regnault, Pierre, Drion, Kopp und Frankenheim bilden, und sind in grofsem Mafsstabe, d. h. mit relativ grofsen Apparaten und mit relativ grofsen Mengen von Substanz (mit ungefähr 8 Liter der zu untersuchenden Flüssigkeit) ausgeführt. Hirn beschreibt Seinen für beide Versuchszwecke angewandten, ein grofses Ausflufsthermometer darstellenden Apparat, in welchem die Ausdehnung der Flüssigkeiten vermöge einer mit Quecksilber gefüllten Röhre unter einem Gesammtdruck von 11,25^{m} Quecksilberhöhe statt hatte, wodurch es nach den Untersuchungen von Regnault (1) gestattet war, für Aether bis 120°, für Wasser bis 180° zu gehen, ohne den Siedepunkten zu nahe zu kommen. Hirn bemerkt, dafs die Flüssigkeiten vollkommen von jedem Gas befreit wurden und erörtert die an den unmittelbaren Beobachtungsergebnissen vorgenommenen Berichtigungen. Nachfolgende Tabelle giebt die von Hirn gemäfs den Versuchsergebnissen berechneten, verschiedenen Temperaturen zugehörigen Volumina der betreffenden Flüssigkeiten :

1) Wasser.

Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche : 101,7° bis 181,95°

Temperatur	Volum
100°	1,04315
120	1,05992
140	1,07949
160	1,10149
180	1,12678
200	1,158996

2) Wasserfreier Alkohol.

Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche : 19,09° bis 151,3°

Temperatur	Volum
0°	1
50	1,05429275
100	1,12734849
150	1,24073712
200	1,47664887

(1) Jahresber. f. 1860, 39; f. 1863, 67, 68.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

3) *Aether.*

Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche :
19,66° bis 120,07°

Die für 30, 60, 90 und 120° berechneten Volumina sind nicht angegeben.

4) *Schwefelkohlenstoff.*

Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche :
22,39° bis 145,66°

Temperatur	Volum
0°	1
40	1,04946468
80	1,10607886
120	1,17514788
160	1,26572164

5) *Zweifach-Chlorkohlenstoff.*

Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche :
31,29° bis 140,67°

Temperatur	Volum
0°	1
30	1,03488964
70	1,08908998
110	1,15310293
150	1,23296357

6) *Terpentinöl.*

Temperaturgrenze d. Ausdehnungsversuche:
17,99° bis 139,63°

Temperatur	Volum	Volum nach Kopp's*) Formel
0°	1	1
40	1,03400788	1,03886
80	1,07667013	1,08226
120	1,12452823	1,12848
160	1,17836433	1,17578

*) Jahresber. f. 1855, 38.

Während also die Versuche von Pierre (1) und Kopp (2) die Ausdehnung einer grofsen Zahl von Flüssigkeiten zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt unter gewöhnlichem Luftdruck kennen lehrten, geben die Versuche von Hirn für viel bedeutenderen Druck die Ausdehnung von sechs Flüssigkeiten, deren Volumänderungen nach Hirn mit hinreichender Genauigkeit durch folgende Gleichungen sich darstellen.

Wasser zwischen 100 und 200° :

$$V = 1 + 0{,}00010867875\,t + 0{,}0000030073653\,t^2 + 0{,}0000000028730422\,t^3 - 0{,}00000000000066457031\,t^4.$$

Alkohol zwischen 30 und 160° :

$$V = 1 + 0{,}00073892265\,t + 0{,}00001055235\,t^2 + 0{,}000000092480842\,t^3 + 0{,}00000000040413567\,t^4.$$

Aether zwischen 30 und 130° :

$$V = 1 + 0{,}0013489059\,t + 0{,}0000065537\,t^2 - 0{,}000000034490756\,t^3 + 0{,}00000000033772062\,t^4.$$

(1) Jahresber. f. 1847/48, 61. Im Original steht S. 90 irrthümlich Petit statt Pierre. — (2) Jahresber. f. 1847/48, 66; f. 1851, 53; f. 1855, 34; f. 1856, 51.

Schwefelkohlenstoff zwischen 30 und 160° :

$$V = 1 + 0{,}0011680559\,t + 0{,}0000016489598\,t^2 - 0{,}0000000008111 9062\,t^3 + 0{,}00000000000 60946589\,t^4.$$

Zweifach-Chlorkohlenstoff zwischen 30 und 160° :

$$V = 1 + 0{,}0010671883\,t + 0{,}0000035651378\,t^2 - 0{,}000000014949281\,t^3 + 0{,}000000000085182318\,t^4.$$

Terpentinöl zwischen 30 und 180° :

$$V = 1 + 0{,}00068661346\,t + 0{,}0000050019897\,t^2 - 0{,}000000025586316\,t^3 + 0{,}000000000069055495\,t^4.$$

Ausdehnungscoëfficient von Gasen.

G. Salet (1) macht einige allgemeine Bemerkungen über den Begriff des specifischen Gewichts von Gasen und schlägt dann vor, zur Vermeidung gewisser Unzuträglichkeiten den Begriff des Ausdehnungscoëfficienten nicht zu fassen als „das Verhältnifs des unendlich kleinen Volumzuwachses zu dem zugehörigen unendlich kleinen Temperaturzuwachs, indem man das Volum bei 0° als Ausgangspunkt und Volumeinheit nimmt", sondern als „das Verhältnifs des unendlich kleinen Volumzuwachses zu dem zugehörigen unendlich kleinen Temperaturzuwachs, indem man das unter Voraussetzung eines sich gleich bleibenden Ausdehnungscoëfficienten bei 0° sich ergebende Volum als Volumeinheit und Ausgangspunkt nimmt." Denkt man sich in einem rechtwinkeligen Coordinatensystem die Temperaturen als Abscissen, die zugehörigen Volume als Ordinaten, so ist die Verbindungslinie der letzteren die Volumcurve. Nach der in der vorherigen Begriffsbestimmung enthaltenen Voraussetzung stellt diese Curve sich als gerade Linie dar, welche die Abscissenachse unter einem Winkel schneidet, dessen trigonometrische Tangente der Ausdehnungscoëfficient ist. Es bezeichne x das Stück der Abscissenachse vom Durchschnitt der letzteren mit der Volumcurve bis zum Anfangspunkt des Coordinatensystems, ferner Δv den einer Temperaturerhöhung von t auf $t + \Delta t$ Grade ent-

(1) Lab. 1867, 359.

sprechenden Volumzuwachs des Volums 1 bei t^0, so ergiebt die Betrachtung ähnlicher Dreiecke die Beziehung

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = tg\,\gamma = \frac{1 + \Delta v}{x + t + \Delta t}, \text{ woraus } x = \frac{1 + \Delta v}{tg\,\gamma} - t + \Delta t.$$

Specifische Wärme.

P. Kremers (1) hat unter Zugrundelegung des von Ihm beschriebenen Körpernetzes (2) die relativen Wärmecapacitäten verglichen, welche die Verbindungen erster Ordnung bei mittlerer Temperatur besitzen, und auf Aehnlichkeiten aufmerksam gemacht, welche die Verhältnisse der Wärmecapacität mit denen des Volums zeigen (vgl. S. 37).

Specifische Wärme von Flüssigkeiten.

G. A. Hirn (3) hat mit demselben Apparate, mit welchem Er die Ausdehnung der Flüssigkeiten bestimmte (S. 52), zugleich auch deren Wärmecapacität untersucht und zwar nach der Abkühlungsmethode. Wiewohl diese Methode durch Regnault eine strenge und anderweitig berechtigte Beurtheilung erfahren habe, so treffe letztere doch Sein Verfahren nicht, indem durch die Umstände, unter welchen Er die Abkühlungsmethode angewandt habe, die sonstigen Mängel derselben vollständig verschwänden. Das durch eine geeignete Vorrichtung während des Erkaltens ermöglichte allmälige bruchstückweise Zurückfliefsen der bei der Ausdehnung ausgeflossenen Quecksilbermengen lieferte den Anhaltspunkt zur Beurtheilung der jeweiligen Temperaturen der zu untersuchenden Flüssigkeiten. Hirn bespricht die durch wiederholte Beobachtungen erprobte Uebereinstimmung Seiner Versuchsergebnisse und die an letzteren vorgenommenen Berichtigungen. Hirn hat Sich durch Versuche überzeugt, dafs das bisher noch nicht auf eine rationelle Weise ausgedrückte sehr verwickelte Gesetz der Abkühlung irgend eines von Luft umgebenen Körpers,

(1) Pogg. Ann. CXXXII, 425. — (2) Jahresber. f. 1863, 13. — (3) Ann. ch. phys. [4] X, 63, 91.

Specifische Wärme von Flüssigkeiten.

mit gröfserer Genauigkeit als durch eine graphische Darstellung, durch die empirische Gleichung

$$D = A \left\{ \frac{[1 \pm \alpha(29-i)](t_0-t_1)}{(29+t_0-i)(29+t_1-i)} \mp \alpha \log \text{nat.} \left(\frac{29+t_0-i}{29+t_1-i}\right) \right\}$$

gegeben sei, in welcher D die Dauer der Abkühlung von t_0 auf t_1 für eine äufsere Temperatur i bezeichne und A und α zwei Experimentalzahlen vorstellen, von welchen α immer sehr klein sei. Vorstehender Gleichung entspreche die sehr einfache Differentialgleichung

$$D = A \frac{(1 \pm \alpha t)\,dt}{(29+t-i)^2}.$$

Aus das Wasser betreffenden Versuchen findet Hirn $A = 30090$, $\alpha = -0{,}00040527$. Hirn erläutert ferner, wie sich aus der Abkühlung des Wassers verglichen mit derjenigen anderer Flüssigkeiten die Wärmecapacität der letzteren berechnen lasse. Er legt dabei den Satz mit zu Grunde, dafs, wenn man die Temperatur (t) als constant voraussetzt, der in der Zeiteinheit durch die Gefäfswände erfolgende Wärmeverlust derselbe sein wird, welches auch die in dem Gefäfs enthaltene Flüssigkeit sei. Unter Benutzung der schon von Regnault bezüglich der Wärmecapacität des Wassers, Zweifach-Chlorkohlenstoffs, Schwefelkohlenstoffs, Alkohols, Terpentinöls und Aethers bei dem Druck einer Atmosphäre erhaltenen Ergebnisse hat Hirn für die letzteren fünf Flüssigkeiten die spec. Wärme für viel höhere Temperaturen bestimmt :

Temperatur	Spec. Wärme des Chlorkohlenstoffs	Spec. Wärme des Schwefelkohlenstoffs
30°	0,207202	0,23878
40	0,2095997	0,242594
50	0,211533	0,246143
60	0,2133591	0,248967
70	0,2149066	0,252141
80	0,2162598	0,255309
90	0,2177109	0,258496
100	0,2195151	0,262172
110	0,220726	0,264901
120	0,221828	0,268137
130	0,2236305	0,271404

Specifische Wärme von Flüssigkeiten.

Temperatur	Spec. Wärme des Chlorkohlenstoffs	Spec. Wärme des Schwefelkohlenstoffs
140°	0,2260645	0,276782
150	0,2291237	0,282198
160	0,2327877	0,288195
	des Alkohols	des Terpentinöls
40°	0,59167637	0,46842116
80	0,71125991	0,52421905
120	0,85941613	0,57117195
160	1,11389145	0,61257810
	des Aethers	
40°	0,61965067	
70	0,66128878	
100	0,71586594	
130	0,79512984	

Hiernach drückt sich die von der Gewichtseinheit für eine Temperaturerhöhung von 0° auf t° erforderte Wärmemenge durch folgende Gleichungen aus :

Schwefelkohlenstoff :

$$q = 0,22957866\,t + 0,00016617369\,t^2 - 0,000000071726047\,t^3 + 0,00000000025683595\,t^4.$$

Zweifach-Chlorkohlenstoff :

$$q = 0,1902982\,t + 0,00032882528\,t^2 - 0,0000019397407\,t^3 + 0,00000000526744\,t^4$$ *)

*) Im Original S. 80 steht dieses Glied in Uebereinstimmung mit einer unmittelbar vorausgehenden Gleichung mit dem Zeichen (+), während es in der später S. 91 folgenden Zusammenstellung mit dem Zeichen (—) behaftet ist.

Aether :

$$q = 0,56396\,t + 0,00079897\,t^2 - 0,000002680042\,t^3 + 0,0000000181292\,t^4.$$

Alkohol :

$$q = 0,42292\,t + 0,00274075\,t^2 - 0,0000132211\,t^3 + 0,0000000506162\,t^4.$$

Terpentinöl :

$$q = 0,40048004\,t + 0,000938902\,t^2 - 0,000001608486\,t^3 + 0,0000000021473\,t^4.$$

Die nach vorstehenden Gleichungen für Schwefelkohlenstoff und Zweifach-Chlorkohlenstoff für hohe Temperaturen berechneten Werthe von q zeigen nach Hirn erstaunlich geringe Unterschiede von denjenigen, welche sich aus den

Gleichungen von Regnault (1) ergeben; für Aether und Alkohol findet man dagegen bei entsprechender Vergleichung sehr beträchtliche Unterschiede.

Specifische Wärme der Schwefelsäurehydrate.

L. Pfaundler (2) fand für die Wärmecapacität von drei Schwefelsäurehydraten folgende Zahlen :

					Wärmecapacität
SH_2O_4	zwischen	77°	und	13°	0,3413
„	„	98	„	16	0,3542
„	„	137	„	15	0,3740
$SH_2O_4 + H_2O$.	„	75	„	14	0,4478
„	„	98	„	18	0,4527
$SH_2O_4 + 2\,H_2O$	„	70	„	14	0,4703
„	„	98	„	16	0,4703

Aus denselben ersieht man : 1) die Wärmecapacität steigt mit dem Wassergehalt und mit der Temperatur; 2) die Veränderlichkeit der Wärmecapacität mit der Temperatur ist am gröfsten beim Monohydrat und verringert sich sehr rasch bei den folgenden Hydraten.

Specifische Wärme der Gase.

L. Boltzmann (3) findet, nachdem Er früher (4), um aus der spec. Wärme der Gase unter constantem Druck bezogen auf die Volumeinheit (γ') und derjenigen bei constantem Volum bezogen auf die Volumeinheit (γ) die Anzahl der Atome im Molecül (n) zu berechnen, aus theoretischen Gesichtspunkten die Formel $\frac{2\gamma}{3(\gamma' - \gamma)} = n$ abgeleitet hatte, die Ursache der Nichtübereinstimmung derselben mit der Erfahrung darin, dafs Er vorausgesetzt habe, die Temperaturerhöhung der Gase sei mit keiner Leistung von innerer Arbeit verbunden. Da dieselbe aber immer von Veränderungen der Bewegung der Atome im Molecüle be-

(1) Jahresber. f. 1863, 54. — (2) Wien. acad. Anz. 1867, 151; Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 127; J. pr. Chem. CI, 507; Zeitschr. Chem. 1867, 571; Instit. 1867, 415; N. Arch. ph. nat. XXX, 352. — (3) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 682. — (4) Das. LIII (2. Abth.), 195.

Specifische Wärme der Gase.

gleitet sei und da ja die Atome eines Molecüls durch bestimmte Kräfte zusammengehalten würden, so müfste jenen Veränderungen nothwendig im Allgemeinen mit einer inneren Arbeit verbunden sein. Als nun Boltzmann die geleistete innere Arbeit als eine positive mit in Rechnung zog, so zeigte sich, dafs die Differenz des Resultats von dem durch die Erfahrung gegebenen noch gröfser würde, und Boltzmann glaubte schon auch diesen Erklärungsgrund (trotz der vorhin behaupteten Nothwendigkeit?) derselben verwerfen zu müssen, als Prof. Loschmidt durch theoretische Betrachtungen (die jedoch leider nicht mitgetheilt werden) geleitet auf den glücklichen Gedanken gekommen sei, jene innere Arbeit könne jedoch auch einen negativen Werth haben, so dafs aufser der zugeführten noch Wärme frei werde. Unter Zugrundelegung dieses Gedankens erneuerte Boltzmann Seine Rechnungen und gelangte zu einem Resultate, das zu der Erfahrung in vollkommen befriedigender Uebereinstimmung stehe. Unter Rücksichtnahme auf die innere Arbeit gestaltet Boltzmann Seine Formel um in $\frac{2\gamma}{3(\gamma'-\gamma)} = n(1+k)$, worin k die innere Arbeit ausgedrückt in aliquoten Theilen der Vermehrung der im Gase vorhandenen lebendigen Kraft bedeute. Aus dieser Formel könne, wenn man für n jene Werthe einsetzt, welche die Chemie als sehr wahrscheinlich angiebt, k, also die innere Arbeit im Gase berechnet werden, dieselbe komme, wie bereits bemerkt und wie eine Tabelle zeigt, fast immer negativ heraus. Wir können auf die Herleitung dieser Formel hier um so weniger eingehen, als deren Entwickelung offenbar irrige Voraussetzungen in sich schliefst. So behauptet Boltzmann, dafs bei einer Ausdehnung ohne Temperaturerhöhung keine innere Arbeit geleistet werde, was nur für vollkommene Gase zutrifft, und wendet das unter dieser Voraussetzung erhaltene Resultat auch auf die dem vollkommenen Gaszustand sehr fern stehenden Körper an. Um aus der gegebenen Formel

Specifische Wärme der Gase.

einen Schlufs auf den Werth von n ziehen zu können, nimmt Boltzmann eine zweite Relation zwischen n und k aus der spec. Wärme fester Körper her. — Was die Frage der inneren Arbeit anlangt, so scheidet Boltzmann zwei Dinge nicht, die jedenfalls streng auseinander zu halten sind, nämlich die zwischen den Atomen desselben Molecüls bestehenden Anziehungen und die zwischen den Molecülen bestehende Anziehung. Kann letztere vernachlässigt werden, so haben wir es mit einem s. g. vollkommenen Gase zu thun, welches dann nachgewiesenermafsen (1) dem Mariotte'schen Gesetz folgen mufs und auch dem Gay-Lussac'schen Gesetz gehorcht. Eine Anziehung zwischen den Molecülen hat zur Folge, dafs das Volum stärker abnimmt als dem umgekehrten Verhältnifs des wachsenden Drucks entspricht. Nach Versuchen von Regnault (2) zeigt diese Eigenschaft auch die Luft und ist also ein unvollkommenes Gas, was auch durch anderweitige Versuche von Joule und W. Thomson (3) bestätigt wird, nach welchen sogar der Wasserstoff ein nicht ganz vollkommenes Gas ist. Bei der Ausdehnung eines unvollkommenen Gases findet eine der Molecularanziehung entgegenwirkende Leistung innerer Arbeit statt, wogegen Boltzmann fehlt. Was nun die angeblich bezüglich der Anziehung der einzelnen Atome innerhalb des Molecüls beim Erwärmen zu leistende Arbeit anlangt, so scheint deren Annahme nicht sowohl a priori nicht nothwendig, als auch in Hinsicht auf vorliegende, hier nicht näher zu erörternde Thatsachen nicht einmal berechtigt. Die allergeringste Wahrscheinlichkeit möchte aber ein nach Boltzmann in den meisten

(1) Dan. Bernoulli, 1738, Hydrodynamica, p. 200 (sectio decima); A. Krönig, Pogg. Ann. 1856, XCIX, 315; R. Clausius, Pogg. Ann. 1857, C, 353; Jahresber. f. Physik von F. Zamminer f. 1857, 35. Vgl. auch S. Subic, 1862, Grundzüge einer Molecularphysik, 33. — (2) Jahresber. f. 1847/48, 136; f. 1863, 89. — (3) Jahresber. f. 1854, 48; vgl. auch Pogg. Ann. CXIX, 391 und Verdet, Exposé de la théorie mécanique de la chaleur, 146 und 53.

Specifische Wärme der Gase.

Fällen negativer Werth für sich haben, besonders wenn hierdurch eine auf irriger Voraussetzung beruhende Formel mehr in Einklang mit der Wirklichkeit kommen sollte (1).

A. Naumann (2) erkennt — von dem Satz der mechanischen Wärmetheorie ausgehend, daſs die in einem Körper enthaltene Wärme ihren Grund habe in Bewegungen seiner Bestandtheile, und insbesondere sich stützend auf die von Clausius (3) entwickelte Theorie der Gase — der einem vollkommenen (dem Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac streng folgenden) Gase bei Temperaturerhöhung unter constantem Druck zugeführten Wärme, also auch der specifischen Wärme gleicher Volume bei constantem Druck, drei verschiedene Verrichtungen zu, nämlich 1) Ausdehnung : Ausdehnungswärme; 2) Vermehrung der fortschreitenden Bewegung der Molecüle : Molecularbewegungswärme; 3) Vermehrung der Bewegung der Atome innerhalb des Molecüls : Atomenbewegungswärme. Aus von Clausius erwiesenen Beziehungen und den von Regnault (4) ausgeführten Versuchen über specifische Wärme der Gase leitet Naumann den Satz ab, daſs von den drei Antheilen der specifischen Wärme gleicher Volume bei constantem Druck die Ausdehnungswärme zur Molecularbewegungswärme in dem constanten, für alle vollkommenen Gase gleichen Verhältniſs von 2 : 3 stehe, daſs ferner die

(1) Boltzmann macht gelegentlich Seiner Abhandlung über Arbeiten von mir einige Bemerkungen, welche den Sinn und die Deutung von mir über die spec. Wärme der Gase (vgl. den folgenden Artikel) mitgetheilter Ergebnisse entstellen. Es ist hier nicht der Ort, die betreffenden Auslassungen näher zu beleuchten, und erlaube ich mir nur, Boltzmann gegenüber daran zu erinnern, daſs für Bemerkungen, welche eine Kritik fremder Arbeiten in sich schlieſsen, die nähere Kenntniſs der letzteren eine sonst selbstverständliche Voraussetzung ist. A. N. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 265; Phil. Mag. [4] XXXIV, 205. — (3) Jahresber. f. Physik von F. Zamminer f. 1857, 35; Pogg. Ann. C, 353. — (4) Jahresber. f. 1863, 83; Mémoires de l'académie des sciences de l'institut impérial de France, t. XXVI.

Specifische Wärme der Gase.

Atomenbewegungswärme der Zahl n der im Molecül enthaltenen Atome proportional sei und zugleich zur Molecularbewegungswärme und Ausdehnungswärme in dem Verhältniſs von n : 3 : 2 stehe. Da die Ausdehnungswärme (vgl. unten) für den Druck von einer Atmosphäre nahezu 0,068 Wärmeeinheiten beträgt, so hat man

Ausdehnungswärme	= 2 . 0,034	Wärmeeinheiten
Molecularbewegungswärme	= 3 . 0,034	„
Atomenbewegungswärme	= n . 0,034	„
Spec. Wärme γ'	= (n + 5) 0,034	„

Für jeden beliebigen Druck von p^{mm} hat man für die spec. Wärme gleicher Volume bei constantem Druck die allgemeine Gleichung $\gamma' = \frac{(n+5)\,0,034\,.\,p}{760}$. — Für nicht vollkommene chemisch sich nahestehende Gase ist, wie durch eine vergleichende Zusammenstellung derselben gezeigt wird, der Unterschied der durch Versuche gefundenen und der für den vollkommenen Gaszustand berechneten spec. Wärme um so gröſser, je gröſser das Moleculargewicht ist. — Als Verhältniſs der spec. Wärme gleicher Volume bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum ergiebt sich für den vollkommenen Gaszustand $\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{n+5}{n+3}$; also für Gase, deren Molecül zwei Atome enthält, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und für das Gemenge der beiden letzteren die Luft $= \frac{2+5}{2+3} = 1,400$; für Gase, deren Molecül drei Atome enthält, wie z. B. für den Wasserdampf $= \frac{3+5}{3+3} = 1,333..$; u. s. w. Hiernach berechnet Naumann die Ausdehnungswärme $\gamma' - \gamma$ mit Benutzung der durch den Versuch ermittelten spec. Wärme der Luft (0,23773) aus der Gleichung $\frac{0,23773}{0,23773 - (\gamma' - \gamma)} = 1,4$ zu 0,06792, also nahe zu 0,068 Wärmeeinheiten. Aus diesem Werthe ergiebt sich mit Zuhilfenahme bekannter, Ausdehnung, Druck und Gewicht der Luft betreffenden, Versuchswerthe das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit zu 428,47

Meterkilogramm. — Naumann giebt ferner eine vergleichende Betrachtung des von Ihm dargelegten und des von H. Buff und von R. Clausius (1) zur Berechnung der spec. Wärmen eingehaltenen Verfahrens, worauf in Hinsicht auf Körper mit einatomigen Molecülen, als welche Quecksilber und Cadmium gelten, noch einige Bemerkungen folgen und als die niederste denkbare spec. Wärme gleicher Volume bei constantem Druck 5 . 0,034 = 0,17 bezeichnet wird.

Erscheinungen beim Schmelzen und Festwerden fetter Substanzen.

C. Tomlinson (2) bespricht die Figuren, welche mit einer geringen Menge eines sehr feinen Pulvers vermengtes geschmolzenes Wachs bei der Abkühlung und dem Erstarren zeigt, und berichtet über den Durchgang des electrischen Funkens durch geschmolzenes Wachs und andere fette Substanzen.

Sieden.

P. Pellogio (3) liefs, um das Stofsen siedender Flüssigkeiten zu vermeiden, durch den Tubulus einer als Siedegefäfs dienenden Retorte ein Glasrohr von möglichst grofser lichter Weite fast bis auf den Boden eintauchen; aufsen war dasselbe rechtwinkelig gebogen und fast zur Dicke eines Haarröhrchens ausgezogen, so dafs Communication mit der äufseren Luft stattfand. Da auf diese Weise die Destillation von käuflichem Methylalkohol, von concentrirter Schwefelsäure, von einer Mischung aus zwei Theilen Destillationsrückstand von Petroleum und ein Theil Wasser ruhig verlief, so glaubt Pellogio schliefsen zu dürfen, dafs dieselbe Methode der Destillation sich bei allen unter Stofsen siedenden Flüssigkeiten nützlich erweisen werde. Pellogio ist mit Versuchen bezüglich der Einwirkung der Luft auf das Sieden der Flüssigkeit beschäftigt.

Beziehungen zwischen Siedepunkt u. Zusammensetzung.

J. A. Groshans (4) hat einen Auszug einer von Ihm verfafsten ausführlicheren Schrift (5) gegeben, in welcher

(1) Jahresber. f. 1860, 42. — (2) Rep. 36 Br. Assoc., Notices and abstracts, 44. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 396. — (4) Arch. néerland. II, 157. — (5) Études et considérations sur la nature des éléments (corps indécomposés) de la chimie.

Beziehungen zwischen Siedepunkt u. Zusammensetzung.

Derselbe bezüglich der Siedepunkte des Wassers und kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Körper, nach der bündigeren und durchsichtigeren Darstellung Lothar Meyer's (1) in Seinem kritischen Bericht über die Schrift von Groshans, die Annahme aufstellt, dafs für 28 Stoffe (worunter Wasser, Kohlenwasserstoffe, Aether, Alkohole, Aldehyde, Säuren und Anhydride) der in absoluter (von — 273° C. an gezählter) Temperatur ausgedrückte Siedepunkt derselben proportional sei dem nach der Avogadro'schen Regel bestimmten Moleculargewicht (a) und umgekehrt proportional sei der Anzahl (n) der in einem Molecül enthaltenen Atome, so dafs, wenn s den Siedepunkt in Centesimalgraden und C eine für alle diese 28 Stoffe gleiche Constante bezeichnet, die Beziehung gilt

$$273 + s = \frac{a}{n} . C.$$

Die Constante C läfst sich durch Einsetzen der für eine der Substanzen geltenden Werthe bestimmen. So ist z. B. für Wasser s = 100, a = 18, n = 3; folglich C = 62,167. Für andere Gruppen kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen gelten statt der vorstehenden Gleichungen andere von der Form

$$273 + s = \frac{a}{n} . \delta . C,$$

worin C dieselbe Constante, δ aber einen Coëfficienten bedeutet, den Groshans als „Deviation" bezeichnet und welchem Derselbe für die aufeinanderfolgenden Glieder der meisten homologen Reihen gewisse Regelmäfsigkeiten zuerkennt. — Groshans erläutert auch einfache Beziehungen Seiner Deviationscoëfficienten zu den bei den Siedepunkten stattfindenden spec. Volumen der betreffenden Flüssigkeiten, deren Zutreffen aber L. Meyer als eine nothwendige Folge der Definition des Deviationscoëfficienten erweist. — Schliefslich benutzt Groshans die bezüglich

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 218.

kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Körper gewonnenen Beziehungen zu Schlüssen über die Zusammensetzung unzerlegter Stoffe.

Beziehungen zwischen Siedepunkt u. Zusammensetzung.

H. Kopp (1) hat in Rücksicht auf die in den letzten Jahren bekannt gewordenen Arbeiten (2) über die Kohlenwasserstoffe G_nH_{2n-6} — welche die Existenz isomerer, nur aus zwei Elementen bestehender Verbindungen aufser Zweifel gesetzt, welche ferner gezeigt haben, dafs für Verbindungen, die früher als in der Beziehung wahrer Homologie zu einander stehend betrachtet wurden, diese Beziehung streng genommen so nicht existire, welche aber dafür auch Reihen wirklich homologer Verbindungen kennen gelehrt haben, deren Glieder gröfstentheils früher unbekannt, mindestens bezüglich ihrer Constitution unerkannt waren — Seine (3) dem früheren Stand der Kenntnisse entsprechende Zusammenstellung und Betrachtung der Siedepunkte derartiger Kohlenwasserstoffe durch eine neue ersetzt, die auch die von Kekulé (4) gegebene ergänzen soll. Kopp macht zugleich darauf aufmerksam, dafs es von Wichtigkeit sei, bis jetzt noch als zufällige erscheinende gleiche Siedepunktsdifferenzen nicht mit denen zu vermengen, welche als gleiche durch die Gleichheit der Formeldifferenzen bei gleichem chemischem Character der Verbindungen wesentlich bedingt sind. Kopp giebt in der folgenden Tabelle die Ihm für das Benzol und die von diesem durch Substitution normaler Alkoholradicale G_nH_{2n+1} an die Stelle von 1, 2 und 3 Atomen Wasserstoff sich ableitenden Kohlenwasserstoffe bekannten Siedepunkte, für welche Er in der Originalabhandlung Autoritäten aufgeführt hat.

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 315. — (2) Siehe diesen und die vorhergehenden Jahresberichte. — (3) Jahresber. f. 1855, 50. — (4) Lehrb. d. org. Chem. II, 524 (1866).

Beziehungen zwischen Siedepunkt u. Zusammensetzung.

	A. Benzol	B. einf. substit. Benzol			C. zweif. substit. Benzol			D. dreif. substit. Benzol		
	beob.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.
a) Θ_6H_6 :	Θ_6H_6 81-82°									
b) Θ_7H_8 :		(1) $\Theta_6H_5\{\Theta H_3$	111-112°	111°						
c) Θ_8H_{10} :		(2) $\Theta_6H_5\{\Theta_2H_5$	133-135°	131°,5	(3) $\Theta_6H_4\{\Theta H_3, \Theta H_3$	139-140°	139°			
d) Θ_9H_{12} :		(4) $\Theta_6H_5\{\Theta_3H_7$	151-153°	152°	(5) $\Theta_6H_4\{\Theta H_3, \Theta_2H_5$	159-160°	157,5°	(6) $\Theta_6H_3\{\Theta H_3, \Theta H_3, \Theta H_3$	165-166°	166°
e) $\Theta_{10}H_{14}$:		$\Theta_6H_5\{\Theta_4H_9$		172,5°	(7) $\Theta_6H_4\{\Theta H_3, \Theta_3H_7$ (8) $\Theta_6H_4\{\Theta_2H_5, \Theta_2H_5$	175-178° 178-179°	176°	(9) $\Theta_6H_3\{\Theta H_3, \Theta H_3, \Theta_2H_5$	183-184°	182,5°
f) $\Theta_{11}H_{16}$:		(10) $\Theta_6H_5\{\Theta_5H_{11}$	193°	193°			194,5°			199°
g) $\Theta_{12}H_{18}$:		$\Theta_6H_5\{\Theta_6H_{13}$		213,5°	(11) $\Theta_6H_4\{\Theta H_3, \Theta_5H_{11}$	213°	213°			215,5°
h) $\Theta_{13}H_{20}$:		$\Theta_6H_5\{\Theta_7H_{15}$		234°			231,5°	(12) $\Theta_6H_3\{\Theta H_3, \Theta H_3, \Theta_5H_{11}$	232-233°	232°

(1) Toluol. (2) Aethylbenzol. (3) Xylol. (4) Cumol aus Cuminsäure. (5) Aethyltoluol. (6) Cumol aus Steinkohlentheer. (7) Cymol. (8) Diäthylbenzol. (9) Aethylxylol. (10) Amylbenzol. (11) Amyltoluol. (12) Amylxylol.

Beziehungen zwischen Siedepunkt u. Zusammensetzung.

Innerhalb jeder einzelnen Verticalreihe zeigen die beobachteten Siedepunkte, dafs gleichen Formeldifferenzen gleiche Siedepunktsdifferenzen entsprechen. Die als *berechnete* gegebenen Siedepunkte sind aus jedem ersten und dem letzten Glied einer solchen Reihe, für welches eine Siedepunktsbeobachtung noch vorliegt, unter dieser Voraussetzung abgeleitet. Der Formeldifferenz n $ЄH_2$ entspricht in der Columne B. eine Siedepunktsdifferenz von n . 20,5°; in C. von n . 18,5°; in D. von n . 16,5°. Kopp sieht diese Differenzen noch nicht als genau festgestellt an, da fast alle angegebenen Siedepunkte nicht corrigirt, indessen mit demselben genauen Thermometer [von Fittig (1)] bestimmt sind. Doch scheint Kopp die Regelmäfsigkeit der Aenderung des Siedepunkts *in jeder Verticalcolumne* aufser Zweifel zu sein. Eine Vergleichung der Siedepunkte in schiefer Richtung (für Aa, Bb, Cc, Dd, oder für Aa, Bc, Ce u. s. w.) erscheint Kopp a priori als unstatthaft und giebt auch in der That im Allgemeinen für dieselbe Formeldifferenz $ЄH_2$ nicht gleiche Siedepunktsdifferenzen, schon deshalb, weil in den verschiedenen Verticalcolumnen die dieser Formeldifferenz entsprechenden Siedepunktsdifferenzen verschieden grofs sind. Die Ansicht, dafs isomere Kohlenwasserstoffe $Є_nH_{2n-6}$ allgemein verschiedene Siedepunkte besitzen, sei nicht richtig. Zunächst werden Kohlenwasserstoffe, für welche die Summen der Formeln der der Zahl nach gleichen Alkoholradicale gleich sind, denselben Siedepunkt haben, so haben auch die Beobachtungen denselben Siedepunkt ergeben für $Є_6H_4\begin{cases}ЄH_3\\Є_3H_7\end{cases}$ und $Є_6H_4\begin{cases}Є_2H_5\\Є_2H_5\end{cases}$. Ganz nahe derselbe Siedepunkt könne aber auch, nicht als ein wesentlich sondern mehr als ein zufällig gleicher, isomeren Kohlenwasserstoffen von ungleicher Constitution zukommen, wie die Betrachtung der für Bg und Cg oder der für Ch und Dh angegebenen Siedepunkte zeige. Der Lösung der

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 160.

Beziehungen zwischen Siedepunkt u. Zusammensetzung.

Aufgabe, aus der Molecularformel und dem Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffs auf seine Constitution zu schliefsen — ob er ein einfach-, zweifach- oder dreifach-substituirtes Benzol sei — ständen aufser diesem noch andere Hindernisse entgegen. Eine geringere Schwierigkeit erwachse wohl daraus, dafs je nach der Stelle, wo im Benzol die Ersetzung von Wasserstoff durch dasselbe Alkoholradical stattfinde, auch bezüglich des Siedepunkts etwas verschiedene Derivate (1) entstehen könnten. Eine ernstlichere Schwierigkeit erwachse aber daraus, dafs aufser den s. g. normalen Alkoholradicalen auch isomere, s. g. Pseudo- oder Isoalkoholradicale bekannt seien und bekanntlich die Pseudopropyl- oder Isopropyl-Verbindungen niedriger siedeten als die isomeren Verbindungen des normalen Propyls, wie auch die Pseudoamyl- oder Isoamyl-Verbindungen niedriger siedeten als die isomeren Verbindungen des normalen Amyls. Auch im Benzol würden Wasserstoffatome durch Iso- oder Pseudoalkoholradicale ersetzbar sein, und es liefsen sich deshalb Kohlenwasserstoffe erwarten, deren Siedetemperaturen niedriger liegen als diejenigen der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen von gleicher Molecularformel und gleicher Constitution. Kopp weist in dieser Beziehung auf den von Louguinine und Lippmann (2) durch Einwirkung von Chlorobenzol $\mathrm{C_6H_5\{CCl_2H}$ auf Zinkäthyl erhaltenen, bei 175 bis 180° siedenden Kohlenwasserstoff $\mathrm{C_{11}H_{16} = C_6H_5\{C(C_2H_5)_2H}$ hin und auf das bei 188° constant siedende Laurol (3), dem nach der Untersuchung seiner Umwandlungsproducte die Constitution $\mathrm{C_6H_5}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\\mathrm{CH_3}\\\mathrm{C_3H_7}\end{array}\right.$ zukommt, während für einen solchen Kohlenwasserstoff, wenn er normales Propyl enthielte, der Siedepunkt 199° zu erwarten wäre. — Kopp ist schliefslich der Meinung,

(1) Vgl. Ernst und Fittig, Ann. Ch. Pharm. CXXXIX, 189. — (2) Compt. rend. LXV, 349. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 129.

dafs durch die Erkenntnifs so zahlreicher Isomerieen das Statthaben von Siedepunktsregelmäfsigkeiten nur bestätigt werde und früher als Ausnahmen von solchen Regelmäfsigkeiten betrachtete Fälle ihre genügende Erklärung finden.

Diathermansie des Wasserdampfs.

G. Magnus (1) hat Versuche mitgetheilt, um zu zeigen, dafs die Wasserdämpfe ein so grofses Absorptionsvermögen für Wärme nicht besitzen, wie diefs Tyndall (2) und auch Wild (3) behaupten, sondern dafs die betreffenden Beobachtungsergebnisse Letzterer ihren Grund haben in der Verdichtung von Wasserdämpfen an der inneren Wand der Versuchsröhre, wodurch von den auffallenden Wärmestrahlen ein viel gröfserer Antheil absorbirt werde. Diesen Einwendungen gegenüber ist auf weitere Versuche Tyndall's (4) aufmerksam zu machen, bei welchen Dieser theilweise die Versuchsröhre verlassen und einen Theil der freien Atmosphäre durch einen anderen feuchteren oder trockeneren ersetzt hat.

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

Bussy und Buignet (5) haben ihre früheren (6) Untersuchungen über die beim Mischen verschiedener Flüssigkeiten eintretenden Temperaturänderungen fortgesetzt, und zwar unter folgendem Gesichtspunkt. Damit die bis jetzt beobachtete Temperaturerniedrigung für die in Betracht gekommenen Mischungen mit Recht einer besonderen Ursache, der Zerstreuung oder Diffusion der Molecüle, zugeschrieben werden könne, fehle der Nachweis, dafs dieselbe nicht einem, in Folge einer während der Lösung eintretenden Vergröfserung der Wärmecapacität stattfindenden

(1) Pogg. Ann. CXXX, 207; Phil. Mag. [4] XXXIII, 413; vgl. Jahresber. f. 1866, 20. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 29. — (3) Jahresber. f. 1866, 21. — (4) „Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung" von John Tyndall, deutsche Ausgabe durch H. Helmholtz und G. Wiedemann, S. 485 ff. — (5) Compt. rend. LXIV, 330, 411; J. pharm. [4] V, 241; Instit. 1867, 65; Bull. soc. chim. [2] VIII, 160; Chem. Centr. 1867, 1073. — (6) Jahresber. f. 1864, 62.

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

Latentwerden von Wärme beizumessen sei. Denn wenn bei der Mischung zweier Flüssigkeiten die Wärmecapacität des Mischproductes gröfser werde, als die mittlere Wärmecapacität der gemischten Körper, so müsse hierdurch allein eine Temperaturerniedrigung eintreten. Wenn nun die Vergröfserung der Wärmecapacität zur Erklärung der Abkühlung hinreiche, so sei die Einführung einer anderen Ursache nicht mehr berechtigt. Um diese Frage zu lösen haben Bussy und Buignet die Wärmecapacitäten der Mischungen im Vergleich mit denjenigen ihrer Bestandtheile untersucht und die bei jeder Mischung absorbirten oder entbundenen Wärmemengen bestimmt. Die Ergebnisse der ausgeführten Untersuchungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

Substanzen	Gewichtsmenge in Grm.	Zahl der Aequivalente	Spec. Wärme *)	Mittlere Wärmecapacität der Bestandtheile	Beobachtete Wärmecapacität der Mischung *)	Temperaturänderung **)	Gesammte entwickelte Wärmemenge in Wärmeeinheiten **)	Volum der Mischung in Procenten der Summe der Volume der Bestandtheile
Wasser	50,00	3	1,0000	0,7940	0,8317	— 9,75°	— 894,08	94,65
Blausäure . . .	50,00	1	0,5881					
Alkohol	37,70	1	0,5790	0,3666	0,3903	— 5,90	— 231,20	101,70
Schwefelkohlenstoff	62,30	2	0,2381					
Chloroform . . .	50,00	1	0,2250	0,2315	0,2266	— 5,10	— 141,29	100,65
Schwefelkohlenstoff	50,00	3 1/7	0,2381					
Alkohol	45,32	1	0,5790	0,5540	0,5642	— 3,60	— 184,04	99,09
Aether	54,68	1 1/2	0,5334					
Aether	39,36	1	0,5334	0,3543	0,3673	— 3,60	— 161,80	100,29
Schwefelkohlenstoff	60,64	1 1/2	0,2381					
Chloroform . . .	91,22	4	0,2250	0,2561	0,2740	— 2,40	— 71,62	100,04
Alkohol	8,78	1	0,5790					
Chloroform . . .	60,66	1	0,2250	0,3642	0,3890	+ 2,40	+ 177,53	99,67
Alkohol	39,34	1 2/3	0,5790					
Wasser	54,00	6	1,0000	0,8063	0,9047	+ 8,30	+ 803,65	96,48
Alkohol	46,00	1	0,5790					
Aether	33,33	1 3/5	0,5334	0,3278	0,3610	+ 14,40	+ 629,74	98,70
Chloroform . . .	66,67	1	0,2250					

*) Für eine Temperatur von 18,50°. **) Das Zeichen (—) bedeutet Temperaturerniedrigung und Wärmeabsorption, das Zeichen (+) Temperaturerhöhung und Wärmeentwickelung.

Von neun untersuchten Mischungen ergaben also sechs

eine Temperaturerniedrigung, drei eine Wärmeentwickelung. Gerade die drei letzteren zeigen eine noch bedeutendere Vergröſserung der Wärmecapacität als die sechs sich abkühlenden Mischungen, und diese wirkt hier der während der Mischung beobachteten Temperaturerhöhung entgegen. Doch zeigen diese drei Mischungen zugleich eine beträchtliche Volumverminderung, deren Einfluſs im entgegengesetzten Sinn desjenigen der vermehrten Wärmecapacität sich äuſsert. — Von den sechs eine Abkühlung ergebenden Mischungen zeigen fünf eine Vermehrung der Wärmecapacität; aber für keine derselben reiche dieser Zuwachs hin, um von der ganzen verschwundenen Wärmemenge Rechenschaft zu geben. Unter diesen fünf Mischungen zeigen zwar drei eine kleine Volumvermehrung, welche zur Erklärung der verschwundenen Wärme angerufen werden könnte; aber die Mischung von Alkohol und Aether und besonders diejenige von Blausäure und Wasser zeigen eine beträchtliche, wohl jedenfalls mit Wärmeentwickelung verbundene Zusammenziehung. Für beide ist demnach eine derartige Erklärung der verschwundenen Wärme, von welcher auch die vermehrte Wärmecapacität nur einen kleinen Bruchtheil in Anspruch nehme, ganz unmöglich. Diese beiden Beispiele beweisen somit, nach Bussy und Buignet, daſs (unabhängig von dem durch Volumänderungen möglichen und von dem aus einer Wechselwirkung noch unbekannter Ursachen, welche die Wärmecapacitätsänderungen bedingen, sich ableitenden Wärmeverlust) eine anderweitige Ursache besteht, welche für sich eine die Verbindungswärme der Flüssigkeiten manchmal erreichende oder selbst übertreffende Wärmeabsorption herbeiführt.

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

Berthelot (1) findet durch die Untersuchungen von Bussy und Buignet Seine bezüglich des Einflusses der (Anfangs-) Temperatur auf die entwickelten oder absor-

(1) Compt. rend. LXIV, 410; J. pharm. [4] V, 338; Chem. Centr. 1867, 1079.

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

birten Wärmemengen aufgestellte Formel (1) $Q_T = Q_t + U - V$ bewahrheitet. Hat man nämlich zwei Flüssigkeiten der Art, wie Bussy und Buignet sie zu Ihren Mischversuchen anwandten, so ist

$$U = (mc + m'c')(T - t), \quad V = (m + m')C(T - t),$$

wenn m, m' die Gewichtsmengen der aufeinander einwirkenden Körper, c, c' ihre mittleren specifischen Wärmen für das Temperaturintervall T — t und C die mittlere spec. Wärme des Mischproducts für dasselbe Temperaturintervall bezeichnen. $\frac{mc + m'c'}{m + m'}$ ist die in obiger Tabelle „mittlere Wärmecapacität der Bestandtheile" benannte Wärmemenge. Wenn nun die Mischung zweier Flüssigkeiten unter Wärmeentwickelung statthat, so sagt die Formel, dafs bei steigender Anfangstemperatur die ganze entwickelte Wärmemenge wächst, constant bleibt oder sich vermindert, je nachdem

$$mc + m'c' \gtreqless (m + m')\,C \text{ d. h. } \frac{mc + m'c'}{m + m'} \lesseqgtr C.$$

Wenn dagegen die Mischung unter Wärmeabsorption statthat, so wird bei steigender Anfangstemperatur die ganze absorbirte Wärmemenge wachsen, constant bleiben oder sich vermindern, je nachdem

$$mc + m'c' \lesseqgtr (m + m')\,C \text{ d. h. } \frac{mc + m'c'}{m + m'} \lesseqgtr C.$$

Dem entsprechend zeigt nach früheren Versuchen von Bussy und Buignet (2) eine Mischung von Blausäure und Wasser (für welche nach obiger Tabelle (3) C = 0,832 und $\frac{mc + m'c'}{m + m'} = 0,794$ ist) bei der Anfangstemperatur 14° eine Temperaturerniedrigung von 9,75°, bei der Anfangstemperatur 0° eine Temperaturerniedrigung von 6,40. In gleichem Sinne verhält sich die Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol (2), bei 21,9° beträgt die Temperaturerniedrigung 5,6°, bei 0° nur 3°. — Ferner hält es Ber-

(1) Jahresber. f. 1865, 49. — (2) Jahesber. f. 1864, 66. — (3) S. 70.

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

thelot für wahrscheinlich, dafs die spec. Wärmen der Mischungen, wie diejenigen der einfachen Flüssigkeiten, sich mit der Temperatur rasch ändern. Wenn ihr Unterschied von $\frac{mc + m'c'}{m + m'}$ während eines gewissen Temperaturintervalls dasselbe Vorzeichen behält, so kommt man zu dem Schlufs, dafs die durch eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol hervorgebrachte Temperaturerniedrigung bei einer Anfangstemperatur von wenig unterhalb 0° Null werden und bei weiterem Sinken der Anfangstemperatur in eine Temperaturerhöhung übergehen mufs. Diese Umkehrung der Erscheinung werde in den meisten Fällen stattfinden, wenn die beim Mischen eintretende Temperaturerniedrigung mit einer beträchtlichen Zunahme der spec. Wärme des Mischproductes zusammenfalle.

Einflufs der Wärmevorgänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen.

Berthelot (1) stellt den allgemeinen Grundsatz auf, dafs jede chemische Reaction, welche eine beträchtliche Wärmeentwickelung liefern kann, nothwendig und direct vor sich geht, wenn erstens der Grundbedingung genügt ist, dafs dieselbe in die Kategorie derjenigen gehört, die sich in sehr kurzer Zeit vollziehen. Dabei mufs zweitens die Reaction sich entweder bei der anfänglichen Temperatur von selbst einleiten, oder durch Temperaturerhöhung oder auf andere Weise einleitbar sein, und ferner sollen drittens die ursprünglichen Körper und die resultirenden denselben Typen angehören, d. h. dieselben chemischen Functionen zeigen, eine Bedingung, welche Berthelot nicht für unumgänglich hält, sondern nur aufstellt, um das Voraussehen der Erscheinungen zu vereinfachen. Berthelot erklärt hierdurch z. B. auch die Zersetzung einiger Chlormetalle durch Jodwasserstoff, da bei diesen Reactionen, wie eine Vergleichung der betreffenden Verbindungswärmen lehrt, Wärmeentwickelung statthaben mufs.

(1) Compt rend. LXIV, 413; J. pharm. V, 336.

Einflufs der Wärmevorgänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen.

Berthelot (1) macht in Bezug auf die von Ihm (2) beobachtete Thatsache, dafs gewisse Kohlenwasserstoffe in der Rothglühhitze leicht aufeinander einwirken, während andere Kohlenwasserstoffe wie, z. B. Formen, nur schwierig mit Benzol und den übrigen Kohlenwasserstoffen in Wechselwirkung treten, und Wasser, Kohlensäure und Ammoniak sich eben so dem Benzol gegenüber verhalten, darauf aufmerksam, dafs die mit Leichtigkeit direct einwirkenden Körper unter Absorption oder wenigstens ohne merkliche Entbindung von Wärme sich aus den sie zusammensetzenden Elementen ableiten, während eine gleiche Ableitung der schwierig direct einwirkenden Körper eine beträchtliche Wärmeentbindung zeigt, wie folgende Zusammenstellung lehrt :

	Zusammensetzung	Gewichtsmenge	Bei der Bildung aus den Elementen entwickelte Wärme
Schwierig einwirkende Körper :			
Wasser	$H_2\Theta$	18	69000
Kohlensäure	$\Theta\Theta_2$	44	94000
Sumpfgas	ΘH_4	16	22000 *)
Ammoniak	NH_3	17	23000
Leicht einwirkende Körper :			
Aethylen	Θ_2H_4	28	— 8000 **)
Acetylen	Θ_2H_2	26	— 44000

*) Jahresber. f. 1865, 58. **) Negative entwickelte Wärme = absorbirter Wärme.

Die Erklärung dieser Erscheinung ergiebt sich leicht aus den von Berthelot (3) bezüglich der bei den chemischen Vorgängen entwickelten Wärme angewandten allgemeinen Grundsätzen.

H. W. Schröder van der Kolk (4) behandelt denselben Gegenstand umfassender und vorzugsweise auf die Betrachtung gasförmiger Körper eingehend. Derselbe kommt auf Seine früher (5) entwickelten Ansichten zurück und

(1) Ann. ch. phys. [4] XII, 94; Bull. soc. chim. [2] VII, 122. — (2) Vgl. bei „Kohlenwasserstoffe". — (3) Jahresber. f. 1865, 47. — (4) Pogg. Ann. CXXXI, 277, 408; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 188. — (5) Jahresber. f. 1864, 84.

Einfluſs der Wärmevorgänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen.

führt dieselben weiter aus. v. d. Kolk macht auf die wahre Bedeutung der Favre'schen Zahlen (1) aufmerksam. Ist nämlich t die Anfangs- und Endtemperatur und τ die, bei welcher die Verbindung stattfindet, so wird die Wärmemenge A absorbirt, um die Körper von t bis τ zu erhitzen, und es wird entwickelt die Verbindungswärme W bei der Temperatur τ, so wie die Wärmemenge B, wenn der gebildete Körper von τ bis t abgekühlt wird. Die Favre'sche Zahl ist nun $F = W + B - A$. W ist die eigentliche Verbindungswärme, welche von F der Energiedifferenz wohl zu unterscheiden ist und aus dieser berechnet werden kann, wenn A und B bekannt sind. Ist Letzteres nicht der Fall, so ist man auf die Zahl F beschränkt, welche öfters für eine erste Annäherung hinreicht. Die Zahl W giebt nun die bei der stattfindenden Verbindung verbrauchte chemische Arbeit an, eignet sich also besser zur Vergleichung der verschiedenen Reactionen als F und hat jedenfalls eine bestimmte physikalische Bedeutung. Nach dieser Definition kann man nicht reden von der Verbindungswärme von NO, da dieses sich nicht direct bildet, wohl aber von seiner Energiedifferenz. Völlig vergleichbar sind die Werthe von W indeſs doch nicht, da die Körper oft in verschiedenen Aggregatzuständen vorkommen. So läſst sich z. B. die Verbindungswärme bei der Bildung von Wasserdampf aus Knallgas nicht vergleichen mit der von festem Zink mit gasförmigem Sauerstoff zu festem Zinkoxyd. — Bei denjenigen Verbindungen, bei welchen Contraction stattfindet, übertrifft die Energiedifferenz unter constantem Druck diejenige bei constantem Volum. — Indem v. d. Kolk auf die von Berthelot (2) angestellten Betrachtungen verweist, läſst Er einige Anwendungen auf chemische Wirkungen folgen. Die zusammengesetzten Gase können sich bilden 1) mittelst einer erhitzten Röhre; 2) mittelst kata-

(1) Jahresber. f. 1853, 18. — (2) Jahresber. f. 1865, 47.

Einfluß der Wärmevorgänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen.

lytischer Wirkung; 3) mittelst des electrischen Funkens; 4) mittelst gewöhnlicher Verbrennung (1). Der weiteren Betrachtung legt v. d. Kolk folgende Eintheilung der Gase zu Grund, deren Formeln die von Favre (für Cyan die von Dulong) herrührenden Zahlen der auf äquivalente Mengen der Gase (H = 1 Grm.) bezogenen Verbindungswärmen in Wärmeeinheiten beigefügt sind, welche also angeben, wie viel Energie im gebildeten Körper sich weniger befindet als in den Componenten.

a.		b.		c.	
Gase, welche weniger Energie als die Componenten haben und sich bei einfacher Erhitzung bilden.		Gase, welche weniger Energie als die Componenten haben und sich nicht bei einfacher Erhitzung bilden.		Gase, welche mehr Energie als die Componenten haben.	
HO	29413 *)	NO_4		NO	— 8724
CO	14838	NO_2		ClO	— 7370 (in Lösung)
CO_2	48480	NH_3	22728	JH	— 3606
SO_2	35520	SH	2741	C_2N	— 38994
ClH	23783	C_2H_4	22000**)	CS_2	— 9659
BrH	9322			C_4H_4	— 8000 †)
PCl_3	94804				
PCl_5	100373				
$AsCl_3$	71883				

Von den Verbindungen der Gruppe c wird nur CS_2 bei einfacher Erhitzung gebildet.

*) Favre und Silbermann haben an der Stelle (Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 399), auf welche v. d. Kolk (Pogg. Ann. CXXXI, 283) verweist, als Mittel von sechs Bestimmungen die Zahl 34462, welche sich auf die Energiedifferenz zwischen neun Gewichtseinheiten flüssigem Wasser von gewöhnlicher Temperatur (in diesem Falle von 12° C.) und den es bildenden Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff von derselben Temperatur bezieht. Die von v. d. Kolk oben aufgeführte Zahl 29413 soll die Energiedifferenz zwischen gasförmigem Wasser von gewöhnlicher Temperatur und den es bildenden Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff bei derselben Temperatur darstellen. **) Berthelot, Jahresber. f. 1865, 53. †) Berthelot, Ann. ch. phys. [4] VI, 376.

Bei *Erwärmung* verbreitet sich entweder die an einer einzelnen Stelle erregte Wirkung in die ganze Masse, oder die Wirkung beschränkt sich auf die Erregungsstelle. Das letztere findet statt, wo die Wirkung von Wärmeabsorption begleitet ist; wird dagegen Wärme frei, so kann der

(1) Unter gewöhnlicher Verbrennung versteht v. d. Kolk eine bei Erwärmung stattfindende chemische Wirkung, welche eine zur Fortsetzung der einmal eingeleiteten Wirkung hinreichende Wärmemenge entwickelt.

Einfluſs der Wärmevorgänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen

Fall eintreten, daſs diese entwickelte Wärme die Wirkung weiter fortpflanzt; findet dieſs in sehr kurzer Zeit statt, so heiſst die Verbindung explosiv. Wenn ein Gas der Gattung c, wie der Schwefelkohlenstoff, sich in einer erhitzten Röhre bilden kann, wird die Vereinigung nie eine explosive, sondern in der Regel nur eine theilweise sein. (Theilweise Vereinigung kann überhaupt stattfinden, entweder wenn die freiwerdende Wärme zu gering ist, oder wenn sie zu stark ist und die Gase über ihre Zerlegungstemperatur erhitzt.) Bei der Zerlegung muſs offenbar das Entgegengesetzte stattfinden. Wo, wie bei HO, CO_2, die Vereinigung explosiv ist, muſs die Zerlegung eine partielle sein; dagegen werden sich die Gase c, wie NO, ClO, in der Regel vollständig zerlegen und mitunter, wie ClO, unter Explosion. Mittelst *katalytischer Wirkung* können sich nur Gase der Gattungen a und b, nie solche der Gattung c bilden. Die Wirkung des *electrischen Funkens* ist theilweise eine thermische, woraus folgt, daſs Funken von hinreichender Intensität alle Gase in ihre Elemente zersetzen. Ist der Strom weniger intensiv und also die entwickelte Hitze eine geringere, so können Vereinigungen stattfinden, explosive jedoch nur bei der Gattung a. Bei den Gasen c kann Vereinigung nur auf dem Wege des Funkens stattfinden, da dieser hier auſser der Affinitätszunahme die zur Verbindung erforderliche Energie liefern muſs. Bei der Zerlegung mittelst des electrischen Funkens findet die Wirkung wieder auf dem Wege des Funkens statt, geschieht also ohne Explosion, wenn die Vereinigung explosiv ist, da bei der Zersetzung wieder Energie von dem Funken geliefert werden muſs; nur die Zersetzung der Gase c kann explosiv sein. Ist also die Vereinigung explosiv, so ist die Zersetzung es nie, und umgekehrt. Es kann aber vorkommen, daſs in keinem Falle Explosion eintritt. Dieses Verhalten beruht indessen auf der Voraussetzung, daſs die mit der Temperatur sich ändernde Verbindungswärme nicht das Zeichen wechselt. Durch *Verbrennung* können nur Gase a erzeugt werden

Einfluſs der Wärmevorgänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen.

unter der Bedingung, daſs die Verbindungswärme zur Unterhaltung der Verbrennung ausreicht. Im Allgemeinen fällt die Verbrennlichkeit von Gasen mit der explosiven Vereinigung mittelst des electrischen Funkens zusammen. Auch für zusammengesetzte Gase schlieſst v. d. Kolk aus bei der betreffenden Umsetzung mangelnder Verbindungswärme auf Unverbrennlichkeit. — v. d. Kolk betrachtet noch die thermischen Verhältnisse einiger Stickstoffverbindungen und leitet aus vorgefundenen Versuchsergebnissen folgende Tabelle ab, in welcher die Zahlen in Wärmeeinheiten angegeben, um wie viel die Energie im Compositum von derjenigen der Elemente übertroffen wird (1):

NO	— 8724
NO_3	$<$ 22968
NO_3 (in Lösung)	$<$ 22968 — 6614 = 16354
NO_4	$<$ 22968 + 12500 = 35468
NO_5 (in Lösung)	$<$ 22968 + 20655 = 43623

Diese Zahlen zeigen, daſs NO_4 beständiger ist als NO_3 und daſs NO_5 in Lösung am beständigsten ist. Wasserfreies NO_5 ist aber sehr wenig beständig; es löst sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und hat also viel mehr Energie als die Lösung; es zersetzt sich bei 75° in NO_4 und O unter Wärmeentwickelung und hat also jedenfalls mehr Energie als NO_4. — v. d. Kolk führt ferner für den in Seiner früheren Mittheilung aufgestellten Satz, daſs bei Körpern, welche durch Erwärmen unter Wärmeentwickelung sich in einen anderen Zustand umsetzen, bei nachfolgender Abkühlung die entgegengesetzte Wirkung nicht stattfinde, weitere Beispiele auf, u. a. auch das thermische Verhalten des *Gadolinit* und *Samarskit* (2), welche, nachdem sie einmal erglüht sind, nach Erkaltung nicht mehr zum Erglühen gebracht werden können und zugleich den Reagentien gröſseren Widerstand bieten. Diese Erschei-

(1) Im Original (Pogg. Ann. CXXXI, 417) heiſst es, offenbar irriger Weise, „um wie viel die Energie im Compositum diejenige der Elemente übertrifft". — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 33.

sung hänge direct weder mit einer Aenderung des Volums noch mit einer solchen der Wärmecapacität zusammen, sondern werde durch eine Abnahme der Energie bedingt; Wärme werde frei, der Körper erglühe und sei dann wegen seines geringeren Energiegehaltes beständiger.

Einflufs der Wärmevorgänge auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen.

Schröder van der Kolk läfst bezüglich der *Affinität* die zwischen zwei Atomen wirkende Kraft abhängig sein : 1) von der Natur der beiden Atome; 2) von der Richtung; 3) von der Entfernung; 4) von der Einwirkung benachbarter Atome. Die Wirkung der Aethermolecüle, Schwingungszustände und electrische Wirkungen gehören übrigens zu den Daten, über welche man zur Erklärung der chemischen Erscheinungen verfügen könne. Die mit dem Namen „Affinität“ belegte Gesammtkraft könne also zwischen zwei Körpern je nach den Umständen sehr verschieden sein, wie sie z. B. mit der Temperatur sich ändere. Im Allgemeinen müsse bei der Erklärung jeder chemischen Erscheinung zuerst der Einflufs der besprochenen Wärmewirkungen erforscht werden; was sich in dieser Weise nicht erklären lasse, liege im Gebiet der Affinität.

Dissociation.

Bezüglich der unter dem Namen der Dissociationserscheinungen zusammengefafsten Vorgänge scheinen durch die fortwährend wachsende Zahl einschlagender Thatsachen und die vielseitige Discussion derselben die seitherigen verschiedenen Ansichten immer mehr übereinzukommen. Während H. Sainte-Claire Deville (1) noch vor Kurzem bezüglich der von A. Wurtz (2) an Bromwasserstoff-Amylen gemachten Beobachtungen die Berechtigung der Annahme eines veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten hervorhob, geht aus einer späteren Abhandlung Desselben (3) hervor, dafs Er jetzt bezüglich des Bromwasserstoff-Amylens und verwandter Körper, für welche Wurtz unterdefs Seine Beobachtungen erweitert hat (4), sich zu der Wurtz'-

(1) Jahresber. f. 1865, 37. — (2) Jahresber. f. 1865, 35. — (3) Compt. rend. LXIV, 66; Instit. 1867, 17. — (4) Jahresber. f. 1866, 39.

Dissociation. schen Auffassung der abnormen Dampfdichten dieser Körper bekannt und letztere gleichfalls dem Dissociationsgebiet einverleibt hat. Deville hält nämlich gerade das Verhalten des Bromwasserstoff-Amylens den Einwürfen Schröder van der Kolk's (1), welcher die Berechtigung der Annahme einer theilweisen Zersetzung bestreitet, insoweit sich dieselbe nicht auf eine zur vollständigen Zersetzung ungenügende Wärmezufuhr (2) zurückführen lasse, entgegen, und ist schliefslich der Meinung, dafs man in den Dampfdichtebestimmungen von Cahours (3) und Wurtz (4) unabweisliche Belege finde von Dissociation, d. h. von theilweiser Zersetzung bei einer gegebenen Temperatur und von allmäliger Zersetzung bei wachsenden Temperaturen. Schröder van der Kolk (5) versucht, der Erwiederung H. Deville's gegenüber, Seinen Haupteinwand aufrecht zu erhalten, dafs nämlich die Erscheinungen, welche Deville mittelst Seiner Theorie einer *décomposition partielle* zu erklären versucht, sich fast ganz aus bekannten Wärmeerscheinungen ableiten lassen. Es scheine Ihm, dafs von einer neuen Theorie erst dann die Rede sein könne, wenn der Einflufs aller bekannten Wirkungen, wie die der Wärme, erforscht sei; doch wolle Er nicht behaupten, dafs alle diese Erscheinungen lediglich in der Wärmeabsorption ihre Erklärung finden müfsten. v. d. Kolk behauptet hiernach wiederholt (6) die Möglichkeit, aus einer Moleculartheorie der chemischen Verbindungen eine theilweise Zersetzung abzuleiten, und freut sich über den Versuch L. Pfaundler's, die Grundzüge einer solchen Theorie der theilweisen Zersetzung zu liefern. Bezüglich des von Deville zuerst und jetzt häufig gebrauchten Ausdrucks „Dissociationstension"

(1) Pogg. Ann. CXXIX, 481; Arch. néerland. I, 418; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 185. — (2) Pogg. Ann. CXXIX, 505. — (3) Jahresber. f. 1847/48, 363; f. 1866, 41. — (4) Jahresber. f. 1865, 35; f. 1866, 39. — (5) Pogg. Ann. CXXXI, 425; Arch. néerland. II, 221. — (6) Vgl. Pogg. Ann. CXXIX 507.

Dissociation.

sei Folgendes bemerkt. Deville bezeichnete früher (1) mit *Dissociationstension* „die relative, mit der ganzen der Einwirkung der Hitze unterworfenen Masse verglichene, Menge eines Körpers, welcher sich in seinem eigenen Dampfe zersetzt.“ Später sagt Deville (2) : „Wenn man das Sieden der vollständigen Zersetzung vergleicht, so würde die Dampfspannung unterhalb des Siedepunktes der Dissociationstension (der theilweisen Zersetzung) entsprechen.“ Deville (3) drückt dem letzteren gemäfs die Dissociationstension in Millimetern Quecksilberhöhe aus. Hat z. B. der Wasserdampf (4) sich theilweise zersetzt, befindet sich also in einem Gefäfse Wasserdampf und Knallgas, und ist der Gesammtdruck = 760^{mm}, so berechnet Deville den Partialdruck des gebildeten Knallgases und nennt diesen die Dissociationstension des Wasserdampfs bei der herrschenden Temperatur. In neuerer Zeit berechnete Deville (5) aber, worauf A. Naumann (6) aufmerksam gemacht hat, in Folge unrichtiger Formeln falsche Zahlen für die, verschiedenen Temperaturen entsprechende, Dissociationstension des Bromwasserstoff-Amylens.

L. Pfaundler (7) hat der von R. Clausius (8) gegebenen Erklärung des Vorgangs der Verdampfung eine Theorie der Dissociationserscheinungen nachgebildet, welche die Schwierigkeit der Annahme einer theilweisen Zersetzung bei derselben Temperatur beseitigt und die bei steigenden Temperaturen zunehmende Zersetzung erklärt. Pfaundler überträgt die Clausius'sche Hypothese unmittelbar auf eine gewisse Klasse von Dissociationsvorgängen, für welche

(1) Compt. rend. LVI, 730; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 109. — (2) Bull. soc. chim. Févr. 1866, 115. — (3) Compt. rend. LXIII, 19; Ann. Ch. Pharm. CXLI, 46. — (4) Vgl. Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. CXXIX, 495 und Deville, Compt. rend. LXIV, 71, Anmerkung. — (5) Compt. rend. LXIV, 71. — (6) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 343. — (7) Pogg. Ann. CXXXI, 55; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 572. — (8) Jahresber. über die Fortschritte der Physik, von F. Zamminer, f. 1857, 40.

Dissociation. Er als Beispiel die Zersetzung des kohlensauren Kalks wählt. Im geschlossenen Raume erhitzt erleidet der kohlensaure Kalk von einer gewissen Temperatur an eine Dissociation, d. h. eine Anzahl seiner Molecüle, deren innere Bewegung das Maximum überschritten hat, zersetzt sich (vgl. S. 85); die freigewordenen Molecüle der Kohlensäure bewegen sich im Raume geradlinig fort und vermehren sich so lange, bis die in der Zeiteinheit wieder aufgenommenen eben so zahlreich geworden sind, als die abgestoſsenen. Läſst man die Temperatur um ein Weniges sinken, so wird die Anzahl der aufgenommenen Molecüle gröſser, als die der abgestoſsenen. Die Substanz absorbirt daher Kohlensäure. Verdrängt man nun die Kohlensäuremolecüle im Raume durch Luft (oder ein anderes indifferentes Gas), so hört deswegen das Abstoſsen der Kohlensäuremolecüle nicht auf, weil die Ursache nicht aufgehoben ist, wohl aber die Aufnahme von Molecülen, weil sie fortgeführt werden. Der kohlensaure Kalk entwickelt also Kohlensäure im Luftstrom bei derselben Temperatur, bei der ohne Luft dieselbe absorbirt wird. Der Luftstrom verhält sich demnach dem kohlensauren Kalk und der Kohlensäure gegenüber gerade so, wie gegenüber einer wasserhaltigen Substanz, die getrocknet werden soll. — Behufs Erklärung der Dissociation der Dämpfe stellt Pfaundler die Hypothese auf, daſs im Dampfe einer theilweise zersetzten Verbindung bei gleichbleibender Temperatur eine eben so groſse Anzahl von Molecülen sich spaltet, als sich durch Begegnung wieder vereinigt, unter der nothwendigen Voraussetzung, daſs sich gleichzeitig nicht alle Molecüle in demselben Bewegungszustand befinden. Der Vorgang der Zersetzung einer Verbindung AB wäre folgendermaſsen zu denken : So lange die Verbindung noch gar nicht zersetzt ist, haben alle Molecüle die Zusammensetzung AB. Sie bewegen sich geradlinig fort. Auſserdem bewegen sich die Bestandtheile dieser Molecüle gegeneinander. Diese Bewegung der Bestandtheile ist aber (so wenig wie die geradlinige) nicht bei allen

Dissociation.

Molecülen gleich grofs; denn wäre sie es auch in einem gegebenen Moment, so könnte sie es in Folge der Zusammenstöfse und der Stöfse an die Wände nicht bleiben. Nur die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung bleibt bei ungeänderter Temperatur gleich grofs und in bestimmtem Verhältnifs zur lebendigen Kraft der geradlinigen Bewegung der Molecüle. In den einzelnen Molecülen mufs sie aber bald gröfser bald kleiner sein. Wird nun die Temperatur erhöht, so steigt die lebendige Kraft beider Bewegungen. Es kann daher die Steigerung der inneren Bewegung bei jenen Molecülen, bei welchen sie im Momente schon sehr grofs ist, so grofs werden, dafs sie zu einer vollständigen Trennung der Bestandtheile A und B führt. Diese getrennten Bestandtheile, welche nun selbst freie Molecüle geworden sind, folgen von nun an ebenfalls der geradlinigen Bewegung. Inzwischen hat eine neue Anzahl bisher unzersetzter Molecüle jenes Maximum innerer Bewegung erreicht, in Folge deren sie zerfallen. Diefs wird in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl treffen und die Menge der gespaltenen Molecüle fortwährend vermehren. Diese werden sich aber zum Theil wieder begegnen. Nicht alle sich begegnenden gespaltenen Molecüle können sich wieder vereinigen, sondern nur solche, deren Bewegungszustände derartig sind, dafs aus diesen bei der Vereinigung zur ursprünglichen Verbindung keine gröfsere Bewegung der Bestandtheile resultirt, als jene ist, bei der sie sich trennen mufsten. Bei einer bestimmten constanten Temperatur mufs folglich die Vermehrung der freien Theilmolecüle so lange fortschreiten, bis die Zahl der sich binnen eines Zeitraums wieder vereinigenden Molecüle so grofs geworden ist, als die Zahl der in derselben Zeit durch Spaltung entstandenen. Von diesem Zeitpunkt an herrscht dann Gleichgewicht zwischen den Zersetzungen und Verbindungen, so lange die Temperatur sich nicht ändert. Steigt diese aber, so mufs die Anzahl der sich spaltenden Molecüle gröfser, zugleich die der sich wieder vereinigenden

Dissociation. Molecüle zunächst wieder kleiner werden. Das Gleichgewicht kann erst dann wieder hergestellt sein, wenn die Anzahl der im freien Zustand befindlichen Molecüle A und B so grofs geworden ist, dafs sich wiederum eben so viele verbinden als sich sersetzen. Steigt die Temperatur immer höher, so mufs endlich ein Zeitpunkt kommen, wo alle Molecüle sich zersetzen, ohne sich wieder verbinden zu können. In diesem Moment endet die Periode der Dissociation mit dem Eintritt der vollständigen Zersetzung. — Befindet sich während der Dissociationsperiode in der Wand des Gefäfses eine Oeffnung oder sind die Wände porös, so werden, da die Geschwindigkeiten der Molecüle sich verkehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus ihrer Masse, die gespaltenen Molecüle schneller diffundiren als die ungespaltenen und unter den ersteren die leichteren schneller als die schwereren. Hieraus ergiebt sich die Möglichkeit, mittelst der Diffusion die Spaltung ohne Erhöhung der Temperatur nach und nach auf die ganze im Gefäfse bleibende Masse auszudehnen. Derselbe Erfolg mufs auch erreicht werden, wenn man durch chemische Mittel die beiden Bestandtheile oder auch nur einen derselben absorbiren läfst.

A. Naumann (1) entwickelt zur Berechnung des verschiedenen Temperaturen zugehörigen Betrags der Dissociation, als dessen Gröfsenmafs das Verhältnifs der Zahl der dissociirten Molecüle der ursprünglichen Verbindung zur Anzahl der ursprünglich vorhandenen zu betrachten ist, die Formel $p = \frac{100\,(d - D)}{(a - 1)\,D}$, worin p die Procenttheile der zersetzten Verbindung, d das (theoretische) spec. Gewicht eines dissociationsfähigen Körpers, D das für irgend eine Temperatur beobachtete spec. Gewicht der Gasmischung und a die Zahl der Molecüle bezeichnet, in welche ein Molecül der ursprünglichen Verbindung bei der Dissociation

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 341.

zerfällt. Für a = 2 erhält diese Formel die Gestalt $p = \frac{100 (d-D)}{D}$. Hiernach sind aus den bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Dampfdichten für Bromwasserstoff-Amylen, Jodwasserstoff-Amylen, Phosphorchlorid und Schwefelsäurehydrat die entsprechenden Procenttheile der Zersetzung berechnet worden. Naumann entwickelt ferner gemäfs der auf Grund der mechanischen Wärmetheorie erwachsenen Moleculartheorie der Gase und der von Pfaundler (vgl. S. 81) gegebenen Dissociationstheorie die Beziehungen, welche zwischen den bei der Dissociation in Betracht kommenden Gröfsen zwischen den Temperaturen des Beginns und der Vollendung der Dissociation und der eigentlichen Zersetzungstemperatur — als welche die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, d. h. diejenige Temperatur zu betrachten ist, bei welcher die Zersetzung 50 pC. beträgt — unter Berücksichtigung des Drucks statthaben. Derselbe leitet das Verhältnifs der Temperaturumfänge der Dissociation für verschiedene Körper ab und giebt Andeutungen über den Verlauf der Dissociation. Die erzielten allgemeinen Ergebnisse werden mit den freilich nur spärlich vorliegenden Beobachtungsresultaten verglichen.

Dissociation.

H. Debray (1) zeigt am Kalkspath, dafs Dissociation auch bei solchen festen Körpern stattfindet, die durch directe Vereinigung eines flüchtigen mit einem nicht flüchtigen Körper sich bilden und dafs hierbei die Dissociationstension 1) bei einer bestimmten Temperatur constant ist, 2) mit der Temperatur wächst und 3) unabhängig von dem Zustande der Zersetzung ist. Die Zersetzung reinen Kalkspaths, welcher in Glas- oder glasirten Porcellanröhren, die mit einer Geifsler'schen Quecksilberluftpumpe in Verbindung standen, erhitzt wurde, war bei 350° (Quecksilberdampf) gleich Null; bei 440° (Schwefeldampf) unmerklich (*insensible,* also wohl auch gleich Null); bei 860° (Cad-

Dissociation von kohlens. Kalk.

(1) Compt. rend. LXIV, 603; Instit. 1867, 89; J. pharm. V, 338; Zeitschr. Chem. 1867, 302.

Dissociation von kohlens. Kalk.

miumdampf) ist die Zersetzung sehr deutlich und hört auf, wenn die im Apparat entwickelte Kohlensäure einen Druck von etwa 85^{mm} ausübt. Nach jeder Wegnahme von Kohlensäuregas steigt der sofort verminderte Druck wieder auf 85^{mm}. Bei 1040° (Zinkdampf) hört die Zersetzung erst auf, wenn der Kohlensäuredruck 510 bis 520^{mm} beträgt. Die Gegenwart von überschüssigem Aetzkalk ändert diese Erscheinungen nicht. Der Aetzkalk nimmt bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur trockener Kohlensäure auf, die Vereinigung beginnt erst bei dunkler Rothgluth. Oberhalb derselben kann man durch zweckmäfsige Wahl des Kohlensäuredrucks bei jeder Temperatur kohlensauren Kalk bilden und zersetzen. So z. B. erleidet der Kalkspath bei 1040° Zersetzung, wie die veränderten Eigenschaften der Krystalle lehren, wenn man die Kohlensäurespannung beständig unter 520^{mm} erhält. Bei derselben Temperatur bleiben die Krystalle unverändert, wenn man Kohlensäure von dem Druck einer Atmosphäre über dieselben leitet. Aetzkalk würde unter denselben Bedingungen sich vollständig in kohlensauren Kalk verwandeln.

Dissociation von Salzen unter dem Einflufs eines Luftstroms.

D. Gernez (1) hat im Anschlufs an Seine früheren (2) Versuche gefunden, dafs ein Strom irgend eines indifferenten Gases, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Luft, aus einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kalk oder Baryt Kohlensäure austreibt und die neutralen Salze fällt. Eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen scheint, giebt beim Durchleiten eines Luftstroms wachsende Mengen von Kohlensäure ab. Eben so entwickeln die Sulfhydrate der Alkalien Schwefelwasserstoff unter dem Einflufs eines Stroms eines indifferenten Gases; die zweifach-schweflig- und essigsauren Salze verlieren schweflige Säure und Essigsäure und

(1) Compt. rend. LXIV, 606; J. pharm. V, 342; Zeitschr. Chem. 1867, 348; Chem. Centr. 1868, 31. — (2) Jahresber. f. 1866, 55.

gehen in neutrale Salze über. Die salpetersauren Salze entwickeln in einem Gasstrom Salpetersäure weit unter ihrer sonstigen Zersetzungstemperatur. So giebt die salpetersaure Magnesia in einem Luftstrom schon bei 150° Salpetersäure ab und geht nach und nach in basisches Salz über. Da keine chemische Einwirkung des Gasstroms stattfindet, so schreibt Gernez diese Zersetzungen einer mit der Temperatur veränderlichen Dissociationstension der betreffenden Körper zu.

Absorption von Dämpfen durch Kohle.

John Hunter (1) hat Seine früher (2) beschriebenen Versuche über das Absorptionsvermögen von Cocosnufskohle für Dämpfe fortgesetzt. Wegen des hohen Siedepunkts der angewandten Flüssigkeiten wurde das Glasgefäfs durch ein kupfernes Gefäfs ersetzt und die Erhitzung der Dämpfe durch ein Paraffinbad bewerkstelligt. Nachstehende Tabelle giebt die Mittelwerthe der unter sich nahestehenden Temperatur- und Druckverhältnissen erhaltenen Versuchsergebnisse. Es bezeichnet Z die Zahl der angestellten Versuche; V die mittlere Zahl der Volume des Dampfs, welche von einem Volum Cocosnufskohle bei den während der Versuche stattfindenden Temperaturen und Drucken absorbirt wurden; T das Mittel der Temperaturen zu Anfang der Versuche; T' das der nach Beendigung der Absorption beobachteten Temperaturen; P das Mittel der Drucke zu Anfang der Versuche; P' das Mittel der nach Beendigung der Absorption beobachteten Drucke.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 160 mit Abbildung des angewandten Apparats; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 223. — (2) Jahresber. f. 1865, 45.

Absorption von Dämpfen durch Kohle.

	Z	V	T	T′	P	P′
Anilin	3	110,7	196,8°	199,1°	603,3mm	592,0mm
Carbolsäure	3	102,0	195,3	194,0	597,1	585,0
Bittermandelöl	3	101,1	196,7	196,5	570,8	561,5
Buttersäure	4	84,3	197,3	197,5	588,1	570,0
Buttersäureäther . . .	3	74,9	197,2	195,8	600,6	594,1
Terpentinöl	3	48,0	195,3	193,0	588,3	581,2
Valeriansäure	3	41,2	197,8	197,3	581,5	574,5
Aldehyd	4	66,6	154,3	155,0	683,9	686,8
"	3	138,7	100,0	100,0	687,1	680,8
Essigäther	3	71,5	154,1	153,6	691,7	678,7
"	4	116,0	100,0	100,0	676,4	665,2
Aceton	4	68,0	156,0	156,8	691,1	671,4
"	7	104,5	100,0	100,0	654,6	641,9
Salpetrigsäureäther . .	5	63,5	100,0	100,0	660,8	660,6
Aethylchlorid	5	60,4	100,0	100,0	672,5	668,4
Ameisensäure	3	30,7	156,4	158,3	696,7	689,1
Amylen	3	18,4	155,3	155,5	652,6	652,4
Zweifach-Chlorkohlenstoff (perchloride of carbon)	3	3,7	154,5	154,5	698,3	694,5
"	3	7,9	100,0	100,0	682,4	635,8

Absorption von Gasen durch Kohle.

Nach Untersuchungen von W. Skey (1) giebt geglühte Kohle nach dem Erkalten in Quecksilber in Berührung mit Wasser eben so viel Gas ab, als wenn man dieselbe in Berührung mit Luft hat erkalten lassen, und diese Eigenschaft bleibt der Kohle, wie oft man sie auch geglüht und in Wasser eingesenkt hat. Das entwickelte Gas, welches z. B. für Fichtenholzkohle das $3^1/_2$ fache Volum der Kohle beträgt, ist Stickstoff. Wird Kohle, welche in Berührung mit Wasser war, in Kochsalz geglüht, so giebt nachherige Behandlung mit Wasser nicht die geringste Gasentwickelung. Die an der Luft geglühte, in Quecksilber erkaltete Kohle giebt ihr Gas nicht ab in Kerosenöl, Terpentinöl, concentrirter Schwefelsäure, in gesättigten Lösungen von kaustischem Kali oder Chlorcalcium; aber die Gasentwickelung erfolgt sofort bei nachheriger Behandlung mit Wasser. Dagegen scheint in concentrirten Lösungen von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Salpetersäure, in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff der Betrag der Gasentwickelung

(1) Chem. News XV, 15, 27; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 95.

eben so grofs wie in Wasser zu sein. Aus diesen Versuchen folgt, dafs die Kohle die Fähigkeit besitzt, eine bestimmte Menge Stickstoff eben so wohl in hoher wie in niederer Temperatur festzuhalten, und Skey ist der Ansicht, dafs diefs nicht mechanisch geschehe, sondern dafs sich eine chemische Verbindung des Stickstoffs mit der Kohle oder den in der unreinen Kohle noch enthaltenen Kohlenstoffverbindungen bilde, die durch Wasser und Schwefelkohlenstoff zersetzt werde. Auch Aether und Alkohol wirken nach Skey nur durch ihren Wassergehalt, dagegen sei in den concentrirten Lösungen von Kalihydrat und Chlorcalcium das Wasser zu fest gebunden, um einwirken zu können.

Absorption von Gasen durch Metalle.

Odling (1) hat über die von Graham (2) bezüglich der Absorption von Gasen durch Metalle erhaltenen Ergebnisse berichtet in einer Vorlesung, in welcher Er Graham'sche Versuche, theilweise mit Abänderungen, wiederholte. Derselbe weist auf die Bedeutung der Eigenschaft des erhitzten Eisens, vorzugsweise Kohlenoxyd zu absorbiren, für die Erklärung der Stahlbildung hin, indem Er eine Umsetzung des absorbirten Kohlenoxyds in Kohle, welche die Stahlbildung bewirkt, und in Kohlensäure annimmt, welche letztere beim Entweichen von der Oberfläche die für frisch bereiteten Stahl characteristische Blasenbildung veranlasse. In dem von Ihm wiederholten Versuch von Graham (vgl. diesen Bericht bei Meteoreisen), wobei Er von sechs CC. (45 Grm.) Meteoreisen durch zweistündiges Erhitzen 60,5 CC. Gase erhielt, welche zu 85,5 pC. aus Wasserstoff bestanden mit einer geringen Menge von Kohlenoxyd und Stickstoff, sieht Odling einen Hinweis auf die Einheit des Universums, auf die Verbreitung Eines chemischen Systems durch das ganze Weltall.

(1) Chem. News XVI, 32, 63. — (2) Jahresber. f. 1866, 48.

Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

N. de Khanikoff und V. Louguinine (1) haben Versuche begonnen, um das Gesetz von Henry und Dalton, wonach die durch eine Flüssigkeit absorbirten Mengen desselben Gases bei constanter Temperatur den Drucken proportional sind, zu prüfen. Ihre vorliegenden Mittheilungen betreffen die Absorption von Kohlensäure durch Wasser. Als Absorptionsgefäfs benutzten sie eine durch einen Hahn luftdicht verschliefsbare, getheilte, 304^{mm} hohe Glasröhre von 20^{mm} innerem Durchmesser. Reine Kohlensäure und luftfreies Wasser wurden unter Quecksilber in dieselbe eingeführt, Volume, Temperatur und Druck gemessen. Hierauf wurde in einer mit Wasser von der möglichst constanten Temperatur von 15^0 gefüllten Wanne der Inhalt der Glocke vermittels eines offenen Quecksilbermanometers einem bestimmten Drucke ausgesetzt, die Glasröhre durch den Hahn verschlossen und längere Zeit mit Hülfe einer geeigneten Drehvorrichtung in der Wanne bewegt. Dann wurde die Glasröhre wieder mit dem Manometer in Verbindung gesetzt, der anfängliche Druck durch Anfgiefsen von Quecksilber wiederhergestellt, Volum und Temperatur abgelesen; hierauf der Hahn wieder geschlossen, der Apparat von Neuem bewegt u. s. w. und überhaupt dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis das Volum des Gases unverändert blieb. Diese Einrichtung gestattete es, mit demselben Kohlensäure- und Wasserinhalt für steigende Drucke die entsprechenden absorbirten Gasmengen zu bestimmen. Bei einer neuen Füllung wurde darauf Bedacht genommen, dafs das Verhältnifs der Volume von Kohlensäure und Wasser möglichst dem früheren gleich wurde. — Für die Reduction der Kohlensäurevolume auf 0^0 und 760^{mm} Druck haben Khanikoff und Louguinine nach vier Versuchswerthen Regnault's, welche zwischen den

(1) Ann. ch. phys. [4] XI, 412; kurze Notiz in Chem. News XVI, 247.

Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

Druckgrenzen von einer und von fünf Atmosphären einen veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure zeigen, eine Tabelle dieser Ausdehnungscoëfficienten für verschiedene Drucke berechnet und mitgetheilt. — Nachstehende Tabelle giebt die von Khanikoff und Louguinine erhaltenen Versuchsergebnisse : α bezeichnet das auf 0° und 760mm reducirte Kohlensäurevolum, welches unter dem Druck P von einem Volum Wasser absorbirt wurde und Absorptionscoëfficient genannt wird :

P :	697,71	809,03	1289,41	1469,95	2002,06	2188,65	2369,02	2554,00	2738,33	3109,51
α :	0,9441	1,1619	1,8647	2,1623	2,9076	3,1764	3,4857	3,7152	4,0031	4,5006

Wäre das Gesetz von Henry und Dalton richtig und bezeichnete α_1 und α_{1+n} zwei der Absorptionscoëfficienten, P_1 und P_{1+n} die zugehörigen Drucke, so wäre $\frac{\alpha_{1+n}}{\alpha_1} - \frac{P_{1+n}}{P_1} = 0$. Bildet man nach der vorstehenden Tabelle der Versuchswerthe die Differenzen dieser Quotienten, so zeigen die Glieder der entstehenden Reihe mit zunehmendem Druck ein ziemlich regelmäſsiges Wachsthum, zum Beweis, daſs diese Nichtübereinstimmung mit dem Henry-Dalton'schen Gesetz nicht etwaigen Versuchsfehlern zugeschrieben werden darf.

Khanikoff und Louguinine machen darauf aufmerksam, daſs das Versuchsverfahren von Henry (1), welcher zudem nicht über einen Druck von drei Atmosphären hinausging, sowie das von Saussure (2), welcher die Proportionalität der absorbirten Gasvolume und der Drucke bestätigt fand, bedeutende Beobachtungsfehler bezüglich der Bestimmung der Temperaturen und der Gasvolume zulieſs.

Uebersättigte Lösungen von Gasen.

Ch. Tomlinson (3) theilt Versuche mit, aus welchen

(1) Phil. Trans. XCIII, 29, 274; Gilbert's Annalen XX, 147. — (2) Gilbert's Annalen XLVII, 163. — (3) Phil. Mag. [4] XXXIV, 136, 229; Chem. News XVI, 149; Pharm. J. Trans. IX, 123; N. Arch. ph. nat. XXX, 100.

Er folgert, dafs die in übersättigten Lösungen von Gasen an den Gefäfswänden oder beim Eintauchen fester Körper eintretende Gasentwickelung ihren Grund darin hat, dafs die festen Körper durch irgend andere Körper (wie Luft, fettige Substanz und dergl.) an ihrer Oberfläche verunreinigt sind, wodurch die Adhäsion der Flüssigkeit gehindert und ihr eine freie Oberfläche geschaffen werde (1).

Theorie der Lösungen.

L. Dossios (2) hat die von Clausius (3) auf Grund der mechanischen Wärmetheorie gelieferte Theorie der Aggregatzustände näher ausgeführt und dadurch unter gleichzeitiger Benutzung der von Clausius (4) bezüglich der Verdampfung dargelegten Anschauungen eine Grundlage gewonnen zur Aufstellung einer Theorie der Lösungen.

1) Aggregatzustände.

Nimmt man an, dafs die lebendige Kraft (5) zweier benachbarten Molecüle kleiner ist als ihre Anziehung, dann werden alle Molecüle nicht von ihren Nachbarmolecülen getrennt werden können, sie werden eine bestimmte, ohne äufsere Einflüsse unveränderliche gegenseitige Lage bewahren; der betreffende Körper befindet sich im festen Aggregatzustand. Der gasförmige Zustand tritt ein, wenn die lebendige Kraft eines Molecüls die Gesammtanziehung der übrigen Molecüle zu überwinden vermag. Flüssigkeit ist ein Aggregat gleichartiger Molecüle, deren lebendige Kraft die Anziehung zweier benachbarten Molecüle zu überwinden vermag, doch kleiner ist, als die Gesammtanziehung der Molecüle auf irgend eines desselben. Aehnliche Anziehungsverhältnisse können aber auch zwischen ungleich-

(1) Vgl. Gernez, Jahresber. f. 1866, 55. — (2) Vierteljahrsschrift der Zürcherischen Naturforschenden Gesellschaft, Bd. XIII. — (3) Jahresber. über die Fortschritte der Physik von F. Zamminer, f. 1857, 39. — (4) Das. 40. — (5) Wenn auch der diesem Satz zu Grunde liegende richtige Sinn leicht zu erkennen ist, so mag doch darauf aufmerksam gemacht werden, dafs die in der Folge sich häufig wiederholende Ausdrucksweise (wohl durch das Streben nach Kürze) nicht zulässig ist, indem lebendige Kraft und Anziehung ganz ungleichartige und deshalb nicht unmittelbar vergleichbare Dinge sind. A. N.

artigen Molecülen existiren und es ist dann Lösung ein Aggregat ungleichartiger Molecüle, deren lebendige Kraft die Anziehung zweier benachbarten Molecüle zu überwinden vermag, doch kleiner ist als die Gesammtanziehung der Molecüle auf irgend eines; in einer Lösung bewegen sich demnach, wie in jeder Flüssigkeit, die Molecüle beständig und ändern langsam ihre gegenseitige Lage (Diffusion). Diese Definition der Lösungen setzt voraus, dafs die Gesammtanziehung von der lebendigen Kraft der Molecüle nicht überwunden wird; sie ist also zunächst gültig für die Lösungen fester oder flüssiger Körper in Flüssigkeiten.

2) Lösung von Gasen.

Für die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten, die Absorption, wo die lebendige Kraft die Gesammtanziehung überwinden kann, kommt namentlich der Druck in Betracht. Denken wir uns ein Gas über einer Flüssigkeit und nehmen wir zunächst an, dafs die Anziehung der Molecüle der Flüssigkeit zu denen des Gases, mit der lebendigen Kraft der Molecüle selbst verglichen, verschwindend klein ist. Die Gasmolecüle in ihrer geradlinigen Bewegung stofsen auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Ist nun die lebendige Kraft derselben hinreichend grofs, so dringen sie in letztere ein. Indem sich nun der Flüssigkeitsraum mehr und mehr mit Gasmolecülen füllt, werden einzelne dieser Molecüle wieder an die Flüssigkeitsoberfläche gelangen und in den mit Gas erfüllten Raum zurückgehen. Es tritt Sättigung ein, analog der Sättigung eines geschlossenen Raums mit Dampf, wenn in der Zeiteinheit durchschnittlich eben so viel Gasmolecüle in die Flüssigkeit eintreten, als von derselben ausgesandt werden. Je mehr Molecüle derselben Art in einer bestimmten Zeit auf die Flüssigkeitsoberfläche stofsen, d. h. je mehr Molecüle dieser Art in der Raumeinheit über der Flüssigkeit sich befinden, je gröfser der Druck ist, desto gröfser wird die Anzahl der in die Flüssigkeit eindringenden Molecüle sein : die Gasabsorption ist dem Partialdruck proportional (Henry - Dalton'sches Gesetz). Es dringen nun die Molecüle verschiedener Körper je nach

der Gröfse und der relativen Form der Gasmolecüle selbst und der Molecularzwischenräume der Flüssigkeit mit verschiedener Leichtigkeit ein (verschiedene Absorbirbarkeit). Bei anderen Gasen kommt auch die Molecularanziehung der Flüssigkeit zu ihnen selbst in Betracht, wodurch gröfsere Mengen des Gases absorbirt werden (NH_3, HCl, SO_2 u. s. w. durch Wasser). — Zwei Flüssigkeiten sind in jedem Verhältnifs mischbar, wenn die Anziehung der ungleichartigen Molecüle die Anziehungen der gleichartigen zu überwinden vermag. Denken wir uns aber, dafs die Anziehung der Molecüle einer Flüssigkeit A zu den Molecülen einer darüber geschichteten Flüssigkeit B nicht im Stande ist, die Anziehung der Molecüle A zu A und B zu B zu überwinden, so würden die beiden Körper in einander unlöslich sein, wenn nicht die Molecüle derselben mit selbstständiger Bewegung begabt wären. Durch letztere kann es vorkommen, dafs die lebendige Kraft eines Molecüls A an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten in der Richtung von A nach B wirkt; ist nun die Anziehung der Molecüle A zu den Molecülen B plus dieser lebendigen Kraft im Stande, die Anziehungen der Molecüle A und der Molecüle B unter sich zu überwinden, so fliegt das betreffende Molecül fort von A nach B. Eben so geschieht dieses mit anderen Molecülen A. Einzelne der zwischen den Molecülen A sich bewegenden Molecüle B kommen wieder an die Grenze zurück und werden nun im Allgemeinen von den Molecülen A festgehalten. Es wird schliefslich ein Punkt eintreten, wo eben so viel Molecüle von A nach B sich hinbewegen als von B nach A zurückkommen, dann ist die Flüssigkeit B mit Molecülen A gesättigt. In entsprechender Weise wird die Flüssigkeit A sich mit Molecülen B sättigen. — Die Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten können auf dieselben Principien zurückgeführt werden; da aber die Anziehung der Molecüle des festen Körpers zu einander grofs ist und die lebendige Kraft der Molecüle überwindet, so kann eine Lösung in jedem Verhältnifs nicht eintreten,

3) Lösung von Flüssigkeiten.

4) Lösung fester Körper.

wie Dossios des Näheren nachweist, sondern es wird für die Lösungen der festen Körper ein Sättigungspunkt eintreten und die Löslichkeit fester Körper im Allgemeinen mit der Temperatur zunehmen (1), da die Wirkung der Wärme immer der Molecularanziehung entgegengesetzt ist. — Aus den dargelegten Anschauungen folgert Dossios, daſs, wenn sich zwei Körper in jedem Verhältnisse mischen, Wärme frei werden und bei der Lösung nicht in jedem Verhältniſs mischbarer Körper Wärme absorbirt werden muſs, wie dieſs in der That auch der Fall ist. Nachdem Dossios noch die Siedepunktsverhältnisse von Lösungen einer näheren Betrachtung unterzogen hat, ist Derselbe schlieſslich der Ansicht, daſs nur durch die Annahme der Wirksamkeit der Molecularkraft bei den Lösungen die dabei stattfindenden Erscheinungen sowie die Wärme- und Siedepunktsverhältnisse ungezwungen erklärbar sind.

5) Wärme- u. Siedepunktsverhältnisse von Lösungen.

Diffusion von Lösungen.

E. Voit (2) bespricht die über Diffusion von Flüssigkeiten vorhandenen Beobachtungen von Graham (3), A. Fick (4), Beilstein (5), Hoppe-Seyler (6), Simmler und Wild (7). Derselbe theilt bezüglich der Diffusion von Rohr- und Traubenzuckerlösungen zahlreiche Beobachtungsergebnisse mit, für welche Er die nach einer bestimmten Zeit eingetretene Concentration in verschiedenen Schichten der parallelepipedischen, aus planparallelen Glasplatten zusammengesetzten Diffusionsgefäſse durch ein Duboscque-Soleil'sches Saccharimeter ermittelte, das Er an den Schlitten eines Staudinger'schen Kathetometers anschraubte. Die Hauptergebnisse Seiner Untersuchungen drückt Voit in folgenden Sätzen aus : 1) die von Gra-

(1) Die durch eine Abnahme des Krystallwassergehalts bedingten Ausnahmen (z. B. Glaubersalz) unterzieht Dossios gegen Ende Seiner Abhandlung einer besonderen Betrachtung. — (2) Pogg. Ann. CXXX, 227, 393. — (3) Jahresber. f. 1850, 15; f. 1851, 7; f. 1861, 62. — (4) Jahresber. f. 1855, 7; f. 1856, 12; f. 1857, 7. — (5) Jahresber. f. 1856, 13. — (6) Jahresber. f. 1866, 71. — (7) Jahresber. f 1856, 14; f. 1857, 8.

Diffusion von Lösungen.

ham gefundenen Verhältnifszahlen des Diffusionsvermögens verschiedener Substanzen können nicht ganz richtig sein, weil die Diffusionsproducte nicht proportional den Diffusionsconstanten sind; 2) Diffusion erfolgt bei Rohr- und Traubenzucker innerhalb der Beobachtungsfehler dem Flächeninhalt, der Concentrationsdifferenz zweier benachbarten Schichten und der Zeit proportional; 3) der Einflufs der Zähigkeit ist also jedenfalls so gering, dafs den Versuchen eine gröfsere Genauigkeit gegeben werden müfste, um denselben nachzuweisen; 4) die Diffusionsconstante, d. h. die Salzmenge, welche beim Beharrungszustand in einem Tag durch einen Querschnitt von einem Quadratcentimeter fliefsen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefäfses ein Centimeter wäre und an seinen Enden der Concentrationsunterschied von einem Grm. stattfände, ist für Rohrzucker bei einer Temperatur von 14 bis 15° C. 0,3144 und für Traubenzucker bei derselben Temperatur 0,3180.

Optisch-chemische Untersuchungen. Refraction.

Fouqué (1) hat den Inhalt einer von Ihm der Pariser Academie eingereichten Abhandlung über die Beziehungen, welche zwischen Zusammensetzung, Dichte und Brechungsvermögen von Salzlösungen bestehen, im Auszug mitgetheilt. Die Lösungen von 43 Salzen und einige andere Flüssigkeiten (Wasser, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Benzol) wurden untersucht und an ihnen die drei genannten physikalischen Constanten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Folgendes sind die Hauptresultate: 1) der Brechungsindex n der Flüssigkeiten variirt beträchtlich mit der Temperatur. In dem Intervall von 10° bis 95° erreicht diese Aenderung immer den Werth von Hunderteln; 2) diese Variation ist um so gröfser, je concentrirter die Lösungen sind. Zur Er-

(1) Compt. rend. LXIV, 121; Instit. 1867, 25; Zeitschr. Chem. 1867, 161; Phil. Mag. [4] XXXIII, 555; J. pharm. [4] V, 278; Bull. soc. chim. [2] VII, 386.

läuterung dieser beiden Sätze dient folgende Tabelle, welche bei jedem Körper den Coëfficienten c der Variation des Brechungsindex für den Strahl d des Spectrums, bestimmt aus dem Temperaturintervall von beil. 10° bis beil. 95°, und unter p den Concentrationsgrad, d. h. die Gewichtsmenge des Salzes angiebt, die in der Gewichtseinheit des Lösungsmittels enthalten ist : Refraction.

	p	c		p	c
NaCl	0,0051	0,00016	KCl	0,0077	0,00016
	0,1050	0,00017		0,0759	0,00016
	0,3400	0,00019		0,2460	0,00017
$NaCO_3$	0,0074	0,00016	$CuSO_4$	0,0155	0,00016
	0,0367	0,00016		0,0387	0,00017
	0,1150	0,00018		0,1922	0,00019
$NaNO_6$	0,0101	0,00017	KJ	0,0072	0,00015
	0,0361	0,00017		0,0412	0,00016
	0,1910	0,00021		0,2310	0,00018
$CaNO_6$	0,009	0,00016	ZnCl	0,039	0,00021
	0,019	0,00017		0,206	0,00027
	0,091	0,00021		0,3235	0,00032

Alkohol . . . . 0,00043 (zw. 13 und 75° bestimmt)
Benzol . . . . 0,00061 (zw. 10 und 76° „)
Schwefelkohlenstoff 0,00078 (zw. 6 und 33° „)

3) das spec. Brechungsvermögen $= \frac{n^2 - 1}{\delta}$, wo δ die Dichte der Lösung ist, nimmt ab, wenn die Temperatur steigt. Diese Abnahme ist zwischen 10° und 95° bei allen untersuchten Salzen ungefähr = 0,001. Der Variationscoëfficient nimmt meist mit wachsender Concentration ab, manchmal bleibt er unverändert, manchmal nimmt er auch zu; in allen Fällen aber ändert er sich viel weniger als der Brechungsindex n mit der Concentration, wovon nachstehende Beispiele : Unter p ist, wie oben, die Concentration der Lösung, unter c' der Coëfficient der Variation des Brechungsvermögens für den Strahl d des Spectrums gegeben :

	p	c'		p	c'
NaCl	0,0051	0,00013	$KCrO_4$	0,0097	0,00011
	0,105	0,00009		0,0335	0,00011
	0,340	0,00008		0,2057	0,00011

Refraction.

	p	c'		p	c'
KJ	0,0072	0,00010	BaCl	0,0095	0,0011
	0,112	0,00010		0,0461	0,0011
	0,231	0,00007		0,1859	0,0011
ZnCl	0,039	0,00012	KNO_6	0,0063	0,00011
	0,206	0,00010		0,0462	0,00013
	0,323	0,00007		0,2033	0,00014
LiCl	0,082	0,00011	KCr_2O_7	0,0059	0,00010
	0,384	0,00006		0,0373	0,00011
				0,0892	0,00012

4) die Dispersion vermindert sich mit der Temperaturerhöhung; 5) bei der nämlichen Temperatur ist das Brechungsvermögen der Lösungen desselben Salzes um so geringer, je concentrirter diese sind. Es nähert sich dem Maximalwerthe von 0,7812, welcher das Brechungsvermögen des Wassers bei 4° C. ist. Gleich concentrirte Lösungen verschiedener Salze können sehr verschiedenes Brechungsvermögen haben. Von jener Regel bildet das Chlorlithium eine bemerkenswerthe Ausnahme, indem seine Lösungen ein gröfseres Brechungsvermögen als das Wasser haben, und zwar um so gröfser, je concentrirter sie sind; 6) das Biot-Arago'sche Gesetz, wonach das absolute Brechungsvermögen ($n^2 - 1$) eines Gasgemenges gleich ist der Summe der absoluten Brechungsvermögen der Bestandtheile, ist in seiner Anwendung auf Salzlösungen nicht streng aber doch bei den meisten Salzen sehr annäherungsweise richtig.

Die Dispersion der Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur hat J. B. Baille (1) zum Gegenstande Seiner Forschungen gemacht. Er fand im Allgemeinen das vorher unter 4) erwähnte Gesetz bestätigt; da Er aber die Brechungsindices von drei Stellen des Spectrums, nämlich der Fraunhofer'schen Linien C, D, F bestimmte, so zeigten sich bisweilen erhebliche Unterschiede im Verhalten der einzelnen Theile des Spectrums, d. h. die Dis-

(1) Compt. rend. LXIV, 1029; Phil. Mag. [4] XXXIV, 79; im Ausz. Pogg. Ann. CXXXII, 319.

Refraction.

persion zwischen C und D ändert sich häufig in anderem Maſse, als die zwischen D und F. Bei Wasser fällt diese Verschiedenheit fast weg, hier tritt indessen eine andere Eigenthümlichkeit auf. In Uebereinstimmung mit älteren Untersuchungen von Dale und Gladstone (1) hat nämlich Baille gefunden, daſs die Dispersion des destillirten Wassers von 2° bis gegen 5° fast ungeändert bleibt, und daſs erst von 5° ab bei weiterer Temperaturerhöhung eine rasche Abnahme der Dispersion bis zum Siedepunkte hin stattfindet. Der Brechungsindex beim Schwefelkohlenstoff nimmt mit der zunehmenden Temperatur rasch ab, das Zerstreuungsvermögen langsamer, und zwar zieht sich der grüne Theil des Spectrums weniger zusammen als der rothe. Diese letztere Erscheinung tritt in noch höherem Grade bei der gesättigten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf. Eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff hat dagegen die Eigenschaft, daſs bei Temperaturerhöhung der grüne Theil des Spectrums (D — F) sich ausdehnt, während der rothe (C — D) sich zusammenzieht. Bei Glycerin verhält es sich nahezu umgekehrt : der rothe Theil bleibt fast ungeändert, während der grüne sehr stark einschrumpft. Bei den meisten Flüssigkeiten, wie bei den Alkoholen, den wässerigen Lösungen u. s. w. erfolgt indessen die Abnahme beider Parthieen des Spectrums ziemlich gleichmäſsig.

Nach Landolt's Vorschlag (2) nennt man das Product aus dem specifischen Brechungsvermögen $\frac{n-1}{\delta}$ in das Atomgewicht P eines Körpers das Refractionsäquivalent desselben. Die Differenz zwischen dem Refractionsäquivalent der Linie H und dem der Linie A nennt man nach Dale und Gladstone (3) das Dispersionsäquivalent, es ist also $= P \frac{n_H - n_A}{\delta}$. J. H. Gladstone fand (4) :

(1) Jahresber. f. 1859, 440. — (2) Jahresber. f. 1864, 102. — (3) Rep. 36. Br. Assoc., Notices and Abstracts 10. — (4) Ebendas. 37; s. auch Jahresber. f. 1865, 83.

Refraction.

	Chlor	Brom	Jod
Refractionsäquivalent	9,8	15,5	24,2
Dispersionsäquivalent	0,5	1,3	2,6

Die Reihe der Refractionsäquivalente ist sehr ausgedehnt worden durch eine Arbeit von A. Haagen (1). Er hat für 17 Stoffe die Brechungsindices der drei Wasserstofflinien α, β, γ bestimmt. Der Hauptheil der Resultate ist in folgender Tabelle enthalten :

	Formel	P	$\frac{n_\alpha - 1}{\delta}$	$P.\frac{n_\alpha - 1}{\delta}$
Zweif. Chlorkohlenstoff . .	CCl_4	154	0,2871	44,21
Chloroform	$CHCl_3$	119,5	0,2974	35,54
Aethylenchlorür	$C_2H_4Cl_2$	99	0,3519	34,84
Bromäthyl	C_2H_5Br	109	0,2886	31,46
Bromamyl	$C_5H_{11}Br$	151	0,3641	54,98
Aethylenbromür	$C_2H_4Br_2$	108	0,2446	45,98
Jodmethyl	CH_3J	142	0,2316	32,89
Jodäthyl	C_2H_5J	156	0,2626	40,96
Jodamyl	$C_5H_{11}J$	198	0,3306	65,46
Schwefelkohlenstoff . . .	CS_2	76	0,4876	37,06
Schwefelchlorür	S_2Cl_2	135	0,3825	51,64
Phosphorchlorür	PCl_3	137,5	0,3222	44,30
Arsenchlorür	$AsCl_3$	181,5	0,2732	49,59
Antimonchlorid	$SbCl_5$	299,5	0,2491	74,61
Zinnchlorid	$SnCl_4$	260	0,2271	59,05
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	170	0,2768	47,06
Chlornatrium	NaCl	58,5	0,2509	14,68

Hieraus ergeben sich die Refractionsäquivalente und spec. Brechungsvermögen für folgende 13 Elemente :

Elemente	P	$\frac{n_\alpha - 1}{\delta}$	$P.\frac{n_\alpha - 1}{\delta}$
Wasserstoff	1	1,3006	1,30
Chlor	35,5	0,2758	9,79
Brom	80	0,1918	15,34
Jod	127	0,1958	24,87
Sauerstoff	16	0,1875	3,00
Schwefel	32	0,5009	16,03
Phosphor	31	0,4816	14,93
Arsen	75	0,2696	20,22
Antimon	122	0,2103	25,66
Kohlenstoff	12	0,4167	5,00
Silicium	28	0,2821	7,90
Zinn	118	0,1686	19,89
Natrium	23	0,2126	4,89

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 117; im Anschlufs an Landolt, Jahresber. f. 1864, 103.

Refraction.

Nach Jellett (1) haben das amerikanische Terpentinöl (aus Pinus australis) und das französische (aus P. maritima) die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zwar in entgegengesetztem Sinne zu drehen, der Art aber, dafs bei beiden die Dispersion sehr verschieden ist; d. h. der Unterschied zwischen dem Drehungswinkel der Polarisationsebene eines rothen Strahls und demjenigen für einen violetten ist beim einen Oel viel gröfser als beim anderen, wo diese Drehung in entgegengesetzter Richtung stattfindet. Daraus ergiebt sich die Möglichkeit, zwei Säulen dieser Flüssigkeit zu combiniren, oder, was denselben Effect hat, eine Mischung von ihnen herzustellen, welche die Eigenschaft hat, die Polarisationsebene des rothen Strahls nach der einen, die des violetten nach der anderen Richtung hin zu drehen. Die Mischung von 67 pC. amerikanischen mit 33 pC. französischen Oels zeigte in der That diese Eigenschaft.

Polarisation.

E. Mulder (2) hat nach dem Zusammenhang zwischen dem spec. Drehungsvermögen kohlenstoffhaltiger Körper und ihrer Zusammensetzung geforscht und gefunden, dafs jenes in keiner bestimmten Beziehung zu den Grundstoffen der Verbindung steht. Es hängt, wie es scheint, von der Anwesenheit eines oder mehrerer optisch wirksamen Radicale ab, vielleicht in Verbindung mit anderen wirksamen oder unwirksamen. Die wirksamen Radicale können unter gewissen Umständen isomerisch oder ganz zersetzt werden und hierbei unwirksam oder in andere wirksame Radicale umgesetzt werden, deren spec. Drehungsvermögen ein gerades Vielfaches von dem der ursprünglichen Radicale ist. Diefs „Gesetz der Vielfachen" complicirt sich, wenn mehrere wirksame Radicale vorhanden sind. Bei Körpern, welche dieselben drehenden Radicale haben, läfst sich be-

(1) Rep. 36 Br. Assoc., Notices and Abstracts 12. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 58; im Auszug aus Scheikund. aanteck. I, 1, 2, 3, 4.

Polarisation. züglich des Drehungsvermögens ein Zusammenhang nachweisen.

Die von Biot sogenannte Lamellarpolarisation des Alauns rührt nach E. Reusch (1) von einer schwachen Doppelbrechung in Folge innerer Spannungen her, welche durch äufseren Druck wieder aufgehoben werden können. Im Anschlufs an eine Aeufserung Marbach's in einer auch hier (2) berührten Arbeit, dafs beim fortschreitenden Act der Krystallisation auf den Flächen gröfserer Krystalle eine Spannung der Theile eintrete, spricht Reusch die sehr plausible Ansicht aus, dafs bei der Ablagerung auf der Oberfläche eines Krystalls der Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand kein plötzlicher sei, sondern dafs die der Krystallfläche nächst anliegende Flüssigkeit gegen die Fläche hin aus Schichten von wachsendem Stoffgehalt bestehe. Die Spannungszustände in der abgelagerten Masse erklären sich dann durch die bei manchen Körpern nach Entfernung des Lösungsmittels eintretende Contraction.

Unter den Auspicien von V. v. Lang, welcher selbst (3) einen verbesserten Apparat zur Messung des Winkels der optischen Axen beschreibt, sind im physikalischen Kabinet der Wiener Universität eine Reihe von optisch-krystallographischen Untersuchungen nach ähnlichem Plane angestellt worden, und zwar von A. Brio am unterschwefels. Baryt (4) und dann (5) am oxals. Ammoniak, sauren weins. Natron und ameisens. Kupferoxyd-Strontian; ferner von M. Erofejeff am schwefels. Ammoniak (6) und am schwefels. Eisenoxydul (7). Richtung und Methode dieser Bestimmungen schliefsen sich an die älteren Untersuchungen von Grailich und v. Lang (8) an (vgl. auch S. 3).

(1) Berl. acad. Ber. 1867, 424; Pogg. Ann. CXXXII, 618. — (2) Jahresber. f. 1855, 141. — (3) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 545; Instit. 1867, 320. — (4) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 145; Instit. 1867, 168; Pogg. Ann. CXXX, 643. — (5) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 870. — (6) Ebendas. 543; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1867, 84; Instit. 1867, 320. — (7) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 63. — (8) Jahresber. f. 1858, 3.

Polarisation.

Neue Photometer sind von Bothe (1) und Bennington (2) angegeben. Der Erstere ändert das Bunsen'sche Photometer dahin ab, dafs Er den mit dem transparenten Fleck versehenen Schirm drehbar auf dem Scheitel eines rechten Winkels anbringt, auf dessen Schenkeln die zu vergleichenden Flammen in gleicher Entfernung vom Scheitel aufgestellt sind. Bei gleicher Intensität verschwindet dem Beobachter der Fleck, wenn der Schirm 45° gegen beide Schenkel bildet, bei verschiedenen Lichtstärken wird die eine durch die Tangente des Winkels α, den der Schirm gegen die andere Richtung bildet, ausgedrückt: $J' = J \tang \alpha$; daher der Name Tangentenphotometer.

Das Bennington'sche Photometer beruht auf der Verschiedenheit der photographischen Wirkung bei verschiedenen Intensitäten des auffallenden Lichtes, scheint aber, so weit aus der kurzen Mittheilung zu ersehen ist, nicht sehr genau zu sein.

Wyrouboff (3) untersuchte die optischen Eigenschaften der Krystalle des weins. Lithionkalis und einiger neuen, von Scacchi dargestellten weins. und traubens. Salze, nämlich des zweifach-weins. Strontians, $C_4H_5SrO_6 + H_2O$; des vierfach-weins. Strontians, $C_4H_5SrO_6$, $C_4H_6O_6$; des weins. Lithion-Ammoniaks, $C_4H_4Li(NH_4)O_6 + 2H_2O$; des traubens. Lithion-Ammoniaks mit gleicher Formel und des traubens. Lithion-Natrons, $C_4H_4LiNaO_6 + H_2O$. Die Abhandlungen, in welchen Scacchi (4) die Darstellung und Krystallform dieser Salze beschrieben hat, liegen uns nicht vor.

Fluorescenz, Calorescenz.

C. Bohn hat Seine in diesem Berichte (5) zuerst mitgetheilten Versuche über negative Fluorescenz und Phosphorescenz weiter ausgedehnt (6) und als Resultat ausge-

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 451. — (2) Phil. Mag. [4] XXXIV, 475. — (3) Ann. ch. phys. [4] X, 455. — (4) Atti della reale Academia di Napoli, 1863; Rendiconto della reale Academia di Napoli 1865, 1866. — (5) Jahresber. f. 1865, 81. — (6) Pogg. Ann. CXXX, 367; Phil. Mag. [4] XXXIV, 108.

Fluorescenz, Calorescenz.

sprochen, dafs eine negative Fluorescenz, d. h. eine directe Umwandlung von Strahlen geringerer Brechbarkeit in solche von höherer, bis jetzt nicht nachgewiesen ist, dafs sich vielmehr die bis jetzt beobachteten Erscheinungen, namentlich das Leuchten des Flufsspaths unter dem Einflusse von dunkelen Wärmestrahlen, lediglich durch die Temperaturerhöhung, unabhängig von deren Ursprung erklären lassen.

Gegen diese Ansicht, soweit sie die Calorescenz der Metalle betrifft, verwahrt sich Akin (1), durch dessen fortgesetzte Polemik gegen Tyndall (2) und Emsmann (3) die Erkenntnifs der Erscheinungen indessen nicht fortgeschritten ist.

Kindt (4) theilt einige interessante Resultate von Spectralbeobachtungen des Phosphorescenzlichtes verschiedener Flufsspathe mit, deren Spectren sehr starke Unterschiede zeigen.

Ueber die Fluorescenz von Pflanzenstoffen hat J. E. Loughlin (5) Versuche angestellt. Die Tincturen der betreffenden Stoffe zeigten eine etwas verschiedene Farbe vor und nach dem Filtriren durch thierische Kohle, nämlich :

			vorher	nachher
Tinctur	von	Quassia-Wurzel	hellgrün	hellgrün
„	„	Veratrum viride, Blätter	grünlichgelb	gelblichgrün
„	„	Aconitum-Wurzel	orange-gelb	gelblichgrün
„	„	Opium	grünlichgelb	tief gelb
„	„	Belladonna, Blätter	gelblichgrün	gelblichgrün
„	„	Stramonium, Blätter	hellgrün	hellgrün
„	„	Nux vomica, Wurzel	gelb	hellgrün

Die Alkaloïde aus diesen Pflanzen wurden so weit möglich dargestellt und untersucht und zeigten Fluorescenzfarben, welche mit denjenigen der entsprechenden Tincturen zusammenfallen, mit Ausnahme des Strychnins, welches einen

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 554. — (2) Ebendas. — (3) Ebendas. 561. — (4) Pogg. Annal. CXXXI, 160; Phil Mag. [4] XXXIV, 484. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIII, 239.

blafs grünlichen, ins Orange übergehenden Ton zeigt. Dieselben Stoffe wurden auch noch in wässerigen Aufgüssen untersucht (1).

Spectralanalyse.

J. Müller (2) beschreibt einen Apparat zur leichten Darstellung des enorm langen Spectrums, welches das electrische Licht auf fluorescirenden Substanzen giebt, wenn es durch Quarzapparate hergestellt wird. Die Eigenschaft des Quarzes, Strahlen von so hoher Brechbarkeit, wie die im electrischen Licht enthaltenen durchzulassen, wurde zuerst von Stokes (3) beobachtet, dessen frühere Untersuchungen über die Spectren der Metalle u. s. w. in diesem Berichte (4) Erwähnung gefunden haben.

Von H. C. Sorby (5), der schon früher (6) die Spectralanalyse auf mikroscopische Untersuchungen angewandt hat, wird jetzt ein Mikro-Spectroscop beschrieben, welches solche Beobachtungen sehr erleichtert und u. A. auch directe Vergleichungen des betrachteten Spectrums mit beliebigen anderen gestattet. Zugleich hat Er ein Normalspectrum eingeführt, mit welchem alle anderen verglichen werden sollen. Derselbe Apparat ist in einer weiteren Abhandlung (7) näher beschrieben, woselbst auch seine Anwendung zur qualitativen Analyse von Thier- und Pflanzen-Farbstoffen gezeigt wird. In Bezug auf die weitere Ausführung der letzteren mufs auf den analytischen Theil dieses Berichtes verwiesen werden.

A. Lielegg (8) hat das Spectrum der Flamme untersucht, die während einer Charge dem Bessemerofen ent-

(1) Als Beitrag zur Geschichte der Fluorescenzerscheinungen macht Th. Hoh (Pogg. Ann. CXXXI, 658) darauf aufmerksam, dafs schon Göthe einen Fluorescenzversuch angestellt habe. — (2) Pogg. Ann. CXXX, 137. — (3) Phil. Transact. 1862, 599 und Pogg. Ann. CXXIII, 30. — (4) Jahresber. f. 1852, 40; f. 1863, 106 u. 108. — (5) Chem. News XV, 220. — (6) Jahresber. f. 1865, 746. — (7) Lond. R. Soc. Proc. XV, 433; Phil. Mag. [4] XXXIV, 144. — (8) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 153; Wien. acad. Anz. 1867, 28; J. pr. Chem. C, 383; Chem. Centr. 1867, 44; Zeitschr. Chem. 1867, 124; Phil. Mag. [4] XXXIV, 302; N. Arch. ph. nat. XXX, 350; Instit. 1867, 184.

Spectralanalyse.

strömt. Da diese Flamme selbst Leuchtkraft besitzt, so giebt sie nicht nur Linienspectra, sondern auch ein continuirliches Spectrum. Das Erscheinen der Linien ist im Allgemeinen an bestimmte Stadien der Charge gebunden. Zu Anfang erscheinen besonders hervortretend die Natrium-, Kalium- und Lithium-Linien, die ohne Zweifel ihre Entstehung dem Material verdanken, welches zur Ausfütterung der Bessemerretorte verwendet wird. Während der darauf folgenden sogenannten Kochperiode wird die Flamme leuchtender und demgemäfs das continuirliche Spectrum heller, während zugleich im gelblich-grünen, im grünen und im blauen Theile desselben Liniengruppen auftreten. Diese werden am deutlichsten in der letzten sogenannten Frischperiode. Der Verf. führt nun eine Reihe von Thatsachen und Betrachtungen an, aus denen der Schlufs gerechtfertigt ist, dafs die Liniengruppen des Bessemerspectrums auf das Kohlenoxyd als Entstehungsursache zurückzuführen sind. In einer zweiten Mittheilung (1) giebt Derselbe die Messungen über die Lage aller dieser Liniengruppen, betont ihre Unterscheidungsmerkmale von den bisher bekannten Kohlenstoffspectren und geht etwas genauer ein auf den Zusammenhang der verschiedenen Erscheinungen der Flamme mit den Stadien des Bessemerprocesses.

Ueber denselben Gegenstand veröffentlicht W. M. Watts (2) Seine Beobachtungen. Er verglich das Bessemerspectrum direct mit sechs anderen Spectren und fand übereinstimmend mit Lielegg im grünen und blauen Theil sehr wenig Coïncidenzen, dagegen auch den characteristischen Unterschied gegen die anderen bekannten Kohlenstoffspectren, dafs für die Hauptgruppen die am meisten abgelenkte Linie jeder Gruppe am hellsten ist und die fol-

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 24; im Ausz. Wien. Anz. 1867, 134; Instit. 1867, 384; Zeitschr. Chem. 1868, 124. Eine zusammenhängende Darlegung Seiner Resultate gab Lielegg in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 390 (mit Abbildung). — (2) Phil. Mag. [4] XXXIV, 437.

Spectral-analyse.

genden an Intensität abnehmen, während es bei den anderen Kohlenstoffspectren gerade umgekehrt ist. Watts schreibt die Linien der Anwesenheit von glühendem Kohlendampf zu (1).

A. Secchi hat weitere Mittheilungen über Seine Spectralbeobachtungen an Gestirnen gemacht, wovon die eine (2) dadurch besonders interessant ist, dafs Secchi eine auffallende Aehnlichkeit zwischen den Spectren gewisser gelber und rother Fixsterne mit dem Spectrum der Bessemerflamme fand.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 33; 1863, 116. — (2) Compt rend. LXV, 562; Instit. 1867, 131; Phil. Mag. [4] XXXV, 78. Die übrigen Mittheilungen dieses Autors (Compt. rend. LXIV, 774; Instit. 1867, 101; Pogg. Ann. CXXXI, 156 und Compt. rend. LXV, 979; Instit. 1867, 402; Phil. Mag. [4] XXXV, 155) haben namentlich den Zweck, Seine Eintheilung der Fixsternspectren in drei Grundtypen zu bekräftigen, zu welchem Zweck etwa 500 der gröfsten Sterne untersucht und klassificirt wurden. Die Beobachtungsmethode wurde dadurch sehr verschärft, dafs dem Spectroscop *à vision directe* eine Cylinderlinse als Ocular gegeben wurde. Bemerkenswerth ist, dafs in den rothen Sternen die dunkelen Linien denjenigen Streifen gleichen, welche die Absorption unserer Atmosphäre im Sonnenspectrum hervorbringt (s. Jahresber. f. 1865, 92 u. 93; f. 1866, 77). Diefs weist darauf hin, dafs die Gestirne von stark absorbirenden Atmosphären umgeben sind, deren Natur erst dann festgestellt werden kann, wenn es gelungen sein wird, in den Spectren das, was der Natur des Stoffs eigenthümlich ist, zu trennen von dem, was die Temperatur verursacht. J. Browning (Phil. mag. [4] XXXIII, 234) hat die Spectren der Novembermeteore vom 13. bis 14. Nov. 1866 untersucht. Linien konnte Er keine beobachten; Er sah nur continuirliche Spectra von viererlei Typus : A. Spectrum von allen Farben des Sonnenspectrums mit Ausnahme von Violett; B. desgleichen mit sehr vorwiegenden gelben Strahlen; C. Spectra von fast homogenem gelbem Lichte mit Andeutungen von Roth und Grün; D. ganz rein grünes Spectrum (diefs nur in zwei Fällen beobachtet). J. Janssen benutzt Seine früheren Entdeckungen über die Absorptionsstreifen des Wasserdampfs (Jahresber. f. 1865, 92; f. 1866, 76) nunmehr (Instit. 1867, 228) zum Nachweis des Wasserdampfs in der Photosphäre von einzelnen Fixsternen, z. B. des Antares, sowie in den Atmosphären von Mars und Saturn. Um von den Einflüssen der Erdatmosphäre möglichst frei zu werden, sind Beobachtungen auf dem Gipfel des Aetna angestellt worden. Huggins hat Seine Studien am Mars fortgesetzt (Instit. 1867, 318).

Chemische Wirkungen des Lichtes.

H. E. Roscoe hat die in Gemeinschaft mit Bunsen gefundene Methode (1) zur Bestimmung der chemischen Intensität des Tageslichts zu regelmäfsigen Beobachtungen in Kew und Parà (2) benutzt. Im Allgemeinen ist die chemische Intensität proportional der Sonnenhöhe und wird beeinflufst durch den Grad der Bewölkung. In Parà zeigt sie unter dem Einflufs der tropischen Gewitter merkwürdige Sprünge. Dafs bei gleichen Sonnenhöhen im Frühling und Herbste die Intensität in letzterem gröfser ist, läfst sich höchstens mit der dann gröfseren Durchsichtigkeit der Luft in Zusammenhang bringen. Auf die Erkenntnifs der Abhängigkeit der thermometrischen Wirkung der Sonnenstrahlen von der Dichte und Beschaffenheit der durchstrahlten Luftschichten sind die actinometrischen Untersuchungen von G. C. Hodgkinson (3) gerichtet, welche auf dem Gipfel des Montblanc und in Chamounix gleichzeitig angestellt sind.

In einer allerdings mehr vom technischen Standpunkt wichtigen Untersuchung hat Th. Gaffield (4) gefunden, dafs es kein Glas giebt, welches den Sonnenstrahlen ausgesetzt ungefärbt bleibt; alle von Ihm untersuchten Gläser wurden langsamer oder schneller gelblich, grünlich, violett u. s. w. gefärbt, und zwar in ihrer ganzen Masse. Dafs diese Wirkung geradezu von der chemischen Intensität des Tageslichtes abhängt, zeigt sich darin, dafs die Färbung vom Winter bis in den Juli immer rascher vor sich ging und dann wieder abnahm, genau parallel dem Gange der chemischen Intensität des Tageslichtes nach Roscoe (s. oben).

A. Vogel jun. (5) hat nach dem von Z. Roussin (6) vorgeschlagenen Verfahren die chemische Einwirkung der

(1) Jahresber. f. 1863, 101. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 41; Phil. mag. [4] XXXIV, 313; Pogg. Ann. CXXIV, 353; CXXXII, 404. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XV, 321; Phil. mag. [4] XXXIII, 304. — (4) Sill. Am. J. [2] XLIV, 244, 316. — (5) N. Rep. Pharm. XVI, 155. — (6) Jahresber. f. 1863, 309.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

verschieden gefärbten homogenen Lichtstrahlen gemessen durch die (gewogene) Quantität Berlinerblau, welche das Licht aus einer neutralen Auflösung von Eisenchlorid gemischt mit Nitroprussidnatriumlösung ausscheidet. Die Einwirkung geschah auf sieben gleiche Proberöhren, welche je 20 CC. der Lösung enthielten. Diese hingen in sieben geschwärzten Fächern, von denen je eine (natürlich die entsprechende) Wand offen oder mit weifsem, blauem, violettem u. s. w. Glas bedeckt war. Der ganze Apparat wurde dann während sechs Tagen dem diffusen Tageslicht ausgesetzt. Wenn die bei directer Bestrahlung gebildete Menge Berlinerblau = 100 gesetzt wird, so sind Folgendes die Resultate :

I.	Directes Tageslicht	100	V.	Grünes Glas	30
II.	Weifses Glas	67	VI.	Gelbes „	26
III.	Blaues „	56	VII.	Rothes „	22
IV.	Violettes „	52			

Dafs die Lichtwirkung im Blau eine stärkere war als im Violett, schreibt Vogel der Beschaffenheit des angewandten violetten Glases zu, welches auch rothe Strahlen durchliefs.

Durch Seine früheren Beobachtungen an Jodsilber (1) ist M. C. Lea jetzt (2) zu bestimmten mechanischen Vorstellungen von der photochemischen Action gelangt. Die Analogie zwischen Licht und Wärme mufs in allen Erscheinungen festgehalten werden. Wie ein stark erhitzter, in eine kältere Umgebung versetzter Körper einige Zeit braucht, ehe er seinen Schwingungszustand den umgebenden Körpern mitgetheilt hat, so auch ein stark beleuchteter, plötzlich in's Dunkele versetzter, bei welchem nur diese Zeit im Allgemeinen eine viel kürzere, theilweise eine unmefsbar kleine ist. Diese Ansicht wird bekräftigt durch die Phosphorescenzerscheinungen. — So gut aber an gewissen Körpern sichtbare Strahlen des Spectrums noch längere Zeit bestehen bleiben können, so gut können es auch die unsichtbaren, die chemischen Strahlen. Dieses chemische Nachleuchten nennt Lea *Actinescens*. Die

(1) Jahresber. f; 1865, 282; f. 1866, 262. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 71.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Lichtschwingungen können so stark sein, daſs sie schon während der Aussetzung und noch weiterhin im Dunkeln an gewissen Körpern (z. B. Chlorsilber) chemische Zersetzungen hervorbringen. Andere Körper dagegen, wie Jodsilber, werden für sich allein nicht beeinfluſst, sondern erst dann, wenn sie während des Ausgesetztseins oder auch während der Periode der Actinescenz mit anderen Körpern, die zur Verbindung mit jenen geneigt sind, in Berührung gebracht werden. Auf diese Weise erklären sich vollkommen die im vor. Jahresber. a. a. O. erwähnten Erscheinungen.

Durch diese Theorie tritt nun auch die Bedeutung der zahlreichen Arbeiten von Nièpce de St. Victor hervor, welche bisher wenig Würdigung fanden. Er hat die betreffenden Erscheinungen als Activität bezeichnet. Neuerdings (1) hat Er die Abhängigkeit dieser chemischen Nachwirkung von der Farbe des insolirenden Lichtes geprüft und gefunden, daſs das blau-violette Ende des Spectrums bedeutend wirksamer ist als der übrige Theil.

Morren (2) macht auf das auffallende Verhalten aufmerksam, welches Chlorsilber in Chlorwasser bei der Belichtung zeigt. Bringt man in eine Glasröhre von etwa 0,5 Met. Länge und drei Centimet. Durchmesser eine mit Silberlösung gefüllte geschlossene Glaskugel nebst einer anderen, welche die äquivalente Menge von Chlorkaliumlösung enthält, füllt man die Röhre möglichst mit Chlorwasser und setzt sie nun zugeschmolzen und nachdem durch Schütteln die Glaskugeln zertrümmert worden sind, dem directen Sonnenlicht aus, so bleibt das gebildete Chlorsilber weiſs, so lange noch freies Chlor vorhanden ist, färbt sich aber langsam durch seine ganze Masse rothbraun, wenn das Chlor in Salzsäure übergegangen und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Die braune Färbung verschwindet im Dunkeln und selbst im diffusen Tageslicht nach einiger Zeit vollkom-

(1) Compt. rend. LXV, 505; Instit. 1867, 306; J. pharm. [4] VI, 335; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 223. — (2) J. pharm. [4] VI, 324; Zeitschr. Chem. 1868, 191; Chem. News XVI, 296.

men, kehrt aber im directen Sonnenlicht wieder und läfst sich beliebig oft hervorrufen und vernichten.

Electro-chemische Untersuchungen. Electrocapillarwirkungen.

Becquerel (1) hat beobachtet, dafs, wenn man eine an einem Ende verschlossene und in ihrer Längsrichtung mit einem Spalt versehene Röhre mit einer ziemlich concentrirten Lösung von salpeters. Kupfer füllt und in eine Proberöhre setzt, die mit ebenfalls concentrirter Einfach-Schwefelnatriumlösung gefüllt ist, so dafs das äufsere und innere Niveau gleich hoch sind, sich kein Schwefelkupfer bildet, sondern sich nach kurzer Zeit in den Spalten und auf der angrenzenden inneren Röhrenwand stark glänzendes metallisches Kupfer von krystallinischem Aussehen absetzt, das sich allmälig vermehrt, den Spalt weiter macht und zuletzt die Röhre sprengt. Mit verdünnten Lösungen zeigen sich dieselben Wirkungen, nur weniger rasch. Um den Capillarräumen jede beliebige Weite geben zu können, hat Becquerel den Versuch auch in der Weise abgeändert, dafs Er einen Apparat aus zwei aufeinandergelegten Platten von Bergkrystall oder Glas construirte und die Metalllösung in eine an der einen Bergkrystallplatte angebrachte Aushöhlung oder in ein mit Hülfe von Mastix auf einer Durchbohrung der einen Glasplatte befestigtes Uhrglas brachte. Die aufeinander gelegten und mit Fäden an einander befestigten Platten wurden in die Lösung des Sulfürs getaucht. Nachdem Becquerel vielfach Reduction von Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Kobalt, Blei, Zinn beobachtet hatte, ist Derselbe zu der Erkenntnifs gelangt, dafs die betreffenden Erscheinungen den vereinten Wirkungen der Affinitäten, der Molecularattraction und der Electricität entstammen und Er bezeichnet sie als Electrocapillarwirkungen. In dem beschriebenen Versuche bilden die zwei durch den Spalt aufeinander wirkenden Flüssigkeiten

(1) Compt. rend. LXIV, 919, 1211; LXV, 51, 720, 752; Instit. 1867, 155, 193, 353; im Ausz. Zeitsch. Chem. 1867, 374, 455, 515; theilweise auch N. Arch. ph. nat. XXIX, 65; J. pharm. [4] VI, 129.

Electrocapillarwirkungen.

eine electrische Säule, für welche anfänglich gewisse Theile des Spalts und später die ausgeschiedenen Metalltheilchen die Schliefsung übernehmen, wie folgender Versuch lehrt. Wenn man in jede der beiden Flüssigkeiten je ein Ende eines Kupferdrahts eintaucht, so bildet man eine einfache electrochemische Kette, welche aus zwei durch den Röhrenspalt aufeinander einwirkenden Flüssigkeiten und einem Kupferdraht besteht. Das in der alkalischen Lösung befindliche Metalldrahtende wird angegriffen und ist der positive Pol, während das in die metallische Lösung eintauchende Ende den negativen Pol bildet und sich mit Kupfer bedeckt. Es bildet sich unterschwefligs. und salpeters. Natron und in kurzer Zeit ist die Lösung des salpeters. Kupfers zersetzt. Während dieser Reactionen dient der Spalt nur dazu, die Berührung der beiden Lösungen zu vermitteln und den durch diese Reaction und die chemische Wirkung des Sulfürs auf das Kupfer erzeugten electrischen Strom fortzupflanzen. Man bemerkt keine Spur von metallischem Kupfer im Spalte und auf den angrenzenden Theilen der inneren Röhrenwand. Entfernt man durch Wegnahme des Kupferdrahts jede metallische Leitung, so erfüllt sich der Spalt und die innere Röhrenwand mit kleinen Krystallen von metallischem Kupfer. Demnach versehen in Abwesenheit des Kupferdrahts gewisse Theile des Spalts dessen Functionen. Die Säule besteht aus zwei Lösungen und den Wänden des Spalts, in welchen die ersteren durch Capillarwirkungen eindringen. Diese Flüssigkeiten befinden sich aufserhalb und in der Mitte des Spalts in einem verschiedenen Molecularzustand, eine Bedingung, welche, wie Becquerel (1) schon vor langer Zeit gezeigt hat, genügt, um eine electrische Kette ohne Metall zu bilden. Becquerel hat auch Versuche mit Pergamentpapier ausgeführt. Das eine Ende einer Röhre wurde damit verschlossen, dann die Röhre mit der Metalllösung gefüllt und in die Lösung des Sulfürs eingetaucht. Die Metallnieder-

(1) Jahresber. f. 1854, 249.

Electrocapillarwirkungen.

schläge an der inneren Oberfläche der Röhre hatten bisweilen die Dicke von mehreren Millimetern; doch sind die Vorgänge ungestümer und die gebildeten Producte ändern sich rascher. Papier und alle anderen porösen Körper sind zur Hervorrufung dieser Erscheinung ganz ungeeignet. Dagegen läfst sich zur Trennung der Flüssigkeiten auch eine am Boden der mit Leinwand verschlossenen Röhre befindliche, 4 bis 5 Centimeter hohe Schicht von zerriebenem Glas oder Quarz, feinem Sand und Gyps anwenden, so dafs die Zwischenräume die Capillarräume bilden. Fast alle Metalle wurden dadurch aus ihren Lösungen reducirt: das Kupfer aus der Nitratlösung in der Form von Dendriten in der ganzen Höhe der Sandsäule, eben so Gold, Silber, Kobalt, Nickel u. s. w. Eine Lösung von gleichen Theilen salpeters. Silber und Kupfer liefert zunächst nur Silber in Dendriten oder Blättchen, das Kupfer wird erst lange nachher reducirt. Mit Gyps erhält man reducirtes Platin, Kobalt u. s. w. und Anzeichen von Reduction des Chroms. Die Natur der Wände der Capillarräume scheint keinen Einflufs auf die Metallreduction auszuüben. Dagegen ist die Weite des Spaltes von grofsem Einflufs und mufs bei den verschiedenen Metalllösungen ungleich sein. Ein 0,06 MM. weiter Spalt reicht zur Reduction des Kupfers aus, ist aber nicht zur Reduction anderer Metalllösungen geeignet. Im Allgemeinen erfolgt die Reduction um so eher, je kleiner die Zwischenräume sind. Bei Anwendung von dicht aneinander befestigten polirten Bergkrystallplatten, in deren Höhlung sich Goldlösung befand, bildeten sich die rothen und grünen Farben der Farbenringe zweiter Ordnung, mit deren Hülfe die Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen den Platten = 0,000098 bis 0,000121 MM. gefunden wurde. Es ist diefs eine der untersten Grenzen für den Capillarraum, um die Reduction des Goldes zu bewirken. Ersetzt man die Einfach-Schwefelnatrium- oder -Schwefelwasserstoffschwefelammoniumlösung durch andere Flüssigkeiten, wie caustisches Kali oder Natron, durch eine Lö-

Electrocapillarwirkungen.

sung von Glycose in caustischem Natron, durch concentrirtes Salzwasser, so treten die Reductionen entweder gar nicht auf, oder sind getrübt und springen weniger in die Augen. — Becquerel hat noch ähnliche Versuche angestellt, um unlösliche Körper in krystallisirtem oder krystallinischem Zustand (1) zu erhalten. Eine mit Pergamentpapier verschlossene und mit einer ziemlich concentrirten Chlorcalciumlösung gefüllte Röhre wurde in eine Lösung von zweifach-kohlens. Natron getaucht; letztere durchdrang das Papier und bildete rhomboëdrische Krystalle von kohlens. Kalk. Auch kiesels. Thonerde, chroms. Blei, schwefels. und kohlens. Baryt wurden so krystallisirt erhalten. — Nach Becquerel's Versuchen durchdringen die Säuren leichter die Capillarräume, als Lösungen von doppeltkohlens. Alkali, caustischem Kali oder mit Lackmus blaugefärbtes Wasser. — Becquerel macht schliefslich auf die Bedeutung Seiner Versuchsergebnisse für geologische und physiologische Vorgänge aufmerksam. — In einer dritten Abhandlung zeigt Becquerel (2), dafs in einem Apparate, welcher aus einem eine Lösung enthaltenden Gefäfs besteht, in welches eine gespaltene Röhre mit einer anderen (zur ersteren) eine starke Verwandtschaft besitzenden Lösung eintaucht, der Spalt so eng sein kann, dafs eine chemische Einwirkung durch Entstehung von Niederschlägen oder Färbungen nicht erkennbar ist und doch ein derselben entstammender Strom durch den Spalt geht. Dabei kann ein Spalt für eine Lösung von Ferrocyankalium einer- und schwefels. Eisenoxyd andererseits, oder von chroms. Kali einer- und salpeters. Blei andererseits undurchdringlich sein, während derselbe Salpetersäure zu Wasser durchgehen läfst. Eine Vorrichtung mit solch' engem Spalt gestattet auch einem von ihr unabhängigen, aus einer zu-

(1) Vgl. über frühere Versuche Desselben, mineralische Substanzen auf electrochemischem Wege nachzubilden, Jahresber. f. 1861, 203. — (2) Compt. rend. LXV, 720.

sammengesetzten Säule hervorgehenden Strom den Durchgang durch die beiden Lösungen und den Spalt. — Becquerel hat ferner bezüglich der Pflanzenelectricität die früher von Ihm (1) erhaltenen Hauptresultate unter dem Gesichtspunkt der Electrocapillarwirkungen geprüft und nimmt nach Seinen Versuchen als Grundregel an, daſs in den Pflanzen das Mark und im Allgemeinen das Zellgewebe immer positiv ist bei seiner Berührung mit den angrenzenden Schichten. Er findet ferner, daſs der Erdboden immer positiv ist in seiner Beziehung zu den Wurzeln, dem Stamm und den Blättern, d. h. zu den Flüssigkeiten, welche diese befeuchten oder sich in ihren Geweben befinden. Dabei erklärt Becquerel die positiven Theile, positiven Flüssigkeiten und die in diesen gelösten Substanzen für reicher an Sauerstoff, für höher oxydirt als die anderen Theile.

Electrolytisches Gesetz.

Von B. Renault (2) ist eine ausgedehnte Experimentaluntersuchung angestellt worden zur Verification des electrolytischen Gesetzes in der schon von Becquerel (3) gegebenen genaueren Form. Indem als „electrisches Aequivalent" diejenige Electricitätsmenge definirt wurde, welche nothwendig ist, um ein Aequivalent Wasser (z. B. 9 Mgrm.) zu zersetzen, findet Renault 1) daſs die Zahl von in einer Säule erzeugten electrischen Aequivalenten weder durch das Element, das am positiven Pol ausgeschieden wird, noch durch das den negativen Pol bildende electropositive Element, welches in Lösung geht, ausgedrückt wird; sondern daſs sie gleich ist der Zahl von electronegativen Aequivalenten, welche in der das negative Metall berührenden Flüssigkeit electrolysirt werden und sich mit dem negativen Metall verbinden; 2) es ist also die erzeugte Electricitätsmenge proportional der Zahl von negativen Aequivalenten der *zunächst* gebildeten Verbindung. Wenn diese daher später

(1) Jahresber. f. 1850, 238. — (2) Ann. ch. phys. [4] XI, 137. — (3) Ann. ch. phys. [3] XI, 162, 257.

Electrolytisches Gesetz.

durch das umgebende Mittel eine Aenderung erleidet, so ist dieser secundäre chemische Vorgang nicht mehr von Electricitätsentwickelung begleitet und bleibt unwirksam für den Strom. Es folgt daraus im Einklange mit der Grotthufs'schen Theorie der Electricitätsleitung in Flüssigkeiten, dafs ein einfacher Körper, der in der Flüssigkeit einer galvanischen Kette nur mechanisch gelöst enthalten ist, niemals durch seine Wirkung auf eine der Polplatten oder eines der Verbindungsproducte einen Einflufs auf den Strom ausüben kann; 3) wenn man die Menge des am negativen Pole gelösten Metalls und die Zahl von erzeugten Electricitätsäquivalenten kennt, so läfst sich daraus die Formel der im ersten Momente gebildeten Verbindung berechnen, was auf directem Wege oft sehr schwierig ist.

Die Ausnahmen, welche bei der Zersetzung von Eisenchlorid und ähnlich zusammengesetzten Eisenverbindungen, sowie bei einigen Zinnverbindungen auftreten, sind nur scheinbare; denn Renault beweist durch einen directen Versuch, dafs z. B. Eisenchlorid nicht wie eine binäre Verbindung zersetzt wird, ganz im Einklange mit Buff's Ansicht (1). Im zweiten Theil der Arbeit wird bewiesen: 1) dafs die Legirungen bei ihrer Lösung dieselbe Electricitätsmenge erzeugen wie die Metalle, aus denen sie bestehen, wenn letztere sich lösen, ohne vorher eine Verbindung mit einander eingegangen zu sein; 2) dafs die Schwefel- und Arsenverbindungen der Metalle bei der Oxydation oder Chlorverbindung ihrer Elemente Electricitätsmengen liefern, welche durch die Formel derjenigen Producte bestimmt werden, die durch die Electrolyse der lösenden Flüssigkeit gebildet werden. Hierauf gründet Renault eine neue Methode der Analyse für binäre und einige ternäre Verbindungen.

(1) S. die Abhandlung Ann. Ch. Pharm. CXIV, 1 und Jahresber. f. 1855, 232.

Zersetzung durch den electrischen Strom.

Nach G. Salet (1) sind in dem Faraday'schen Gesetz — dafs beim Durchgang eines electrischen Stroms durch eine Flüssigkeit unter Zersetzung der letzteren einander chemisch äquivalente Mengen an den beiden Electroden ausgeschieden werden — unter äquivalenten Mengen nicht den s. g. Aequivalentgewichten proportionale, sondern solche Mengen zu verstehen, welchen in der bestandenen Verbindung gleiche Werthigkeit (Atomigkeit, Quantivalenz) zukommt. In dieser Auffassung wird das Faraday'sche Gesetz bestätigt, wenn verschiedene Electrolyten von demselben Strom durchlaufen werden. Wie folgende Zusammenstellung (2) zeigt :

gleichzeitig zersetzte Mengen			äquivalente Mengen		
H ; Cl	$^1/_2(H_2 ; Ꞩ\Theta_4)$	$^1/_3(H_3 ; N)$	H', Cl'	$^1/_2(Ꞩ\Theta_4)''$	$^1/_3N'''$
$^1/_2$(Ꞓu ; Cl_2)	$^1/_2$(Ꞓu_2 ; Cl_2)	$^1/_3(Sb ; Cl_3)$	$^1/_2$Ꞓu''	$^1/_2$(Ꞓu_2)''	$^1/_3Sb'''$
$^1/_2(H_2 ; \Theta)$	$^1/_2(H_2 ; \Theta_2)$		$^1/_2\Theta''$	$^1/_2(\Theta_2)''$	

besteht keine Ausnahme für dieses Gesetz, wenn man es den Grundsätzen der neueren Chemie gemäfs auslegt. — Salet erörtert ferner die Aequivalenz zwischen Wärme, Electricität, mechanischer und chemischer Arbeit, um zu zeigen, dafs der Ausdruck electrische Spannung oder electromotorische Kraft äquivalent sei dem Ausdruck chemische Affinität (*chemical activity or affinity*), eben so wie der Ausdruck Electricitätsmenge der chemischen Bezeichnung Atomigkeit (Werthigkeit) entspreche.

Die Fortführung materieller Theilchen durch den Strom, welche von Wiedemann entdeckt wurde (3), kann nach L. Daniel (4) sehr schön gezeigt werden, indem man in eine horizontale, an beiden Enden aufwärts gebogene und mit gesäuertem Wasser gefüllte Glasröhre von 10 bis 12 MM. Durchmesser einen 2 bis 3 Centimeter langen Quecksil-

(1) Laborat. 1867, 248. — (2) Vgl. bezüglich der experimentalen Grundlagen Jahresbericht über die Fortschritte der Physik, von Fr. Zamminer f. 1857, 248; ferner diesen Jahresber. f. 1857, 53, 56; f. 1858, 25; f. 1859, 35; f. 1866. 83. — (3) Jahresber. f. 1852, 266; f. 1856, 235. — (4) Compt. rend. LXIV, 599; Instit. 1867, 93.

bertropfen bringt und dann in die beiden Enden der Flüssigkeit die Poldrähte einer Kette eintauchen läfst. Vier Bunsen'sche Elemente genügen, um den Tropfen vom positiven Pol gegen den negativen hin in Bewegung zu setzen. Dasselbe Experiment kann mit dem Ruhmkorff'schen Apparate gemacht werden.

Leitungswiderstand.

P. Br. Warren (1) hat verschiedene Oele auf ihren electrischen Leitungswiderstand untersucht, um daraus womöglich eine Methode zu erhalten, um Verfälschungen zu entdecken. Da Terpentinöl einen viel gröfseren, Alkohol einen viel kleineren Widerstand besizt, als alle die im Handel wichtigen Oele, so sind in der That die Fälschungen, soweit sie durch Zusatz dieser beiden Mittel bewerkstelligt werden, leicht an der Aenderung des Widerstandes zu erkennen.

Hydroelectrische Ketten.

E. Duchemin (2) macht darauf aufmerksam, dafs Pikrinsäure in wässeriger Lösung sehr geeignet ist, um in Bunsen'schen Elementen die Salpetersäure zu ersetzen, wodurch namentlich die schädlichen Dämpfe vermieden werden. Man kann die verdünnte Schwefelsäure ferner noch durch Meerwasser ersetzen. Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zur Pikrinsäure macht die Kette wirksamer. Auch in Elementen mit *einer* Flüssigkeit leistet Pikrinsäurelösung mit etwas Schwefelsäure gute Dienste.

Da das Antimon unter den gewöhnlichen Metallen das electronegativste ist und von verdünnter Schwefelsäure nicht im Mindesten angegriffen wird, so schlägt es R. Böttger (3) mit Zink combinirt für solche Volta'sche Batterieen vor, welche kein perpetuirliches Geschlossensein erfordern. Sehr bedeutende und constante Effecte giebt die Verbindung von

(1) Chem. News XVI, 161; Pharm. Journ. Trans. [2] IX, 177. — (2) Compt. rend. LXIV, 760; Zeitschr. Chem. 1867, 349; J. pr. Chem. CII, 55. — (3) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1866/67, 64; J. pr. Chem. C, 379; CIII, 311.

einem amalgamirten Zinkcylinder, in einer völlig gesättigten Lösung gleicher Theile Kochsalz und Bittersalz stehend, mit einem in verdünnter Schwefelsäure in einer Thonzelle stehenden Antimonblock.

Hydroelectrische Ketten.

Derselbe bespricht (1) die Mängel einiger neuerdings empfohlenen Elemente, und empfiehlt einige andere Combinationen, die sich namentlich durch die Abwesenheit der zerbrechlichen Thonzellen auszeichnen. Das erste, zu nicht immer geschlossenen Strömen geeignete Element besteht aus einem amalgamirten Zinkblechcylinder und einem massiven Gaskohleneinsatz, deren Zwischenraum mit einem Gemisch von gleichen Theilen pulverisirten Kochsalzes und Bittersalzes gefüllt wird. Diese Mischung wird etwas festgestampft und mit einer Lösung derselben Salze befeuchtet. — Eine zweite sehr kräftige und zu Vorlesungen geeignete Batterie besteht aus einem Kohlenbecher, welcher bis zu $^3/_4$ mit einer Mischung gleicher Volume schwefels. Eisenoxyds und gewöhnlichen Wassers gefüllt wird, in welche dann ein amalgamirter Zinkcylinder eingetaucht wird.

Zum Amalgamiren der Zinkcylinder in den Ketten empfiehlt Demance (2) das höchst einfache Mittel, in das Gefäfs, welches den Zinkcylinder aufnimmt, einige Tropfen Quecksilber zu schütten. Unter dem Einflusse des Stromes vollzieht sich dann die Amalgamation von selbst und zwar in sehr vollkommener Weise.

Magnetismus.

J. Chautard (3) beschreibt einen hübschen Vorlesungsversuch, um mittelst einer mit Sauerstoff gefüllten Seifenblase den Diamagnetismus dieses Gases zu zeigen.

T. L. Phipson (4) glaubt, dafs der mehrfach constatirte Magnetismus von angeblich reinem Eisenglanz immer

(1) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1865/66, 52; J. pr. Chem. CI, 291; Bull. soc. chim. [2] VIII, 317. — (2) Compt. rend. LXV, 1086. — (3) Compt. rend. LXIV, 1141; Pogg. Ann. CXXXI, 656. — (4) Bull. soc. chim. [2] VII, 321.

Magnetismus. auf einem Gehalt desselben an Magneteisen beruht (1). In Rotheisenstein aus dem Fürstenthum Waldeck fand Er 2 bis 4 pC., in einem magnetischen Eisenglanz aus der Gegend von Wildungen neben 19 pC. Quarz und 57 pC. Eisenoxyd sogar 23 pC. Eisenoxyduloxyd.

Derselbe Beobachter hat gefunden (2), dafs gewisse eisenhaltige Mineralien, wie vor Allen der Ilmenit (aus Norwegen), durch den magnetischen Strich magnetisirt werden können. Das genannte Mineral steht zwischen Eisen und Stahl in Hinsicht der leichten Magnetisirbarkeit und der Dauerhaftigkeit des Magnetismus.

(1) Rammelsberg fand (Jahresber. f. 1858, 687) in dem octaëdrisch krystallisirten stark magnetischen Eisenerz vom Vesuv nur Eisenoxyd und Magnesia, nebst Spuren von Eisenoxydul. Vgl. auch Jahresber. f. 1856, 201; f. 1862, 191; f. 1863, 256. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 322. Titaneisen fand Greifs (Jahresber. f. 1856, 201) an und für sich magnetisch, wiewohl nicht polar.

Unorganische Chemie.

Allgemeines. Isomerie.

E. J. Mills (1) hat Seine Ansichten über das Wesen der Isomerie dargelegt.

Constitution der Säuren. Nomenclatur.

G. F. Barker (2) geht in einer Abhandlung über die Constitution der normalen und abgeleiteten Säuren von der Annahme aus, dafs die ersteren durch directe Sättigung sämmtlicher Verwandtschaftseinheiten eines negativen elementaren Atoms mittelst Hydroxyl (HΘ) entstehen und dafs die derivirten Säuren aus den normalen oder Orthosäuren durch successiven Austritt von Wassermolecülen hervorgehen, wie sie auch aus dem Anhydrid durch Zutritt von Wasser gebildet werden können. Indem Barker ferner die Quantivalenz der Elemente als nach paaren Atomzahlen veränderlich betrachtet, findet Er für verschiedene Gruppen mehrere Orthosäuren, wie folgende Beispiele zeigen :

$Cl'(H\Theta)$	$S''(H\Theta)_2$	$P'''(H\Theta)_3$	$Se^{IV}(H\Theta)_4$
$Cl'''(H\Theta)_3$	$S^{IV}(H\Theta)_4$	$P^{V}(H\Theta)_5$	$(Se_2^{IV})(H\Theta)_4$
$Cl^{V}(H\Theta)_5$	$S^{VI}(H\Theta)_6$		
$Cl^{VII}(H\Theta)_7$			

Die derivirten Säuren bezeichnet Barker als Metasäuren, und zwar nach der Zahl der eliminirten Wassermolecüle als Mono-, Di-, Tri- u. s. w. Metasäuren. Z. B. :

(1) Phil. Mag. [4] XXXIII, 1. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 334.

Constitution der Säuren. Nomenclatur.

	Unterchlorige S.	Chlorige S.	Chlorsäure	Ueberchlorsäure
Orthosäure	$HCl'\Theta$	$H_3Cl'''\Theta_3$	$H_5Cl^{V}\Theta_5$	$H_7Cl^{VII}\Theta_7$
Monometasäure		$HCl\Theta_2$	$H_3Cl\Theta_4$	$H_5Cl\Theta_6$
Dimetasäure			$HCl\Theta_3$	$H_3Cl\Theta_5$
Trimetasäure				$HCl\Theta_4$

	Schweflige S.	Schwefelsäure	Salpetrige S.	Salpetersäure
Orthosäure	$H_4S^{IV}\Theta_4$	$H_6S^{VI}\Theta_6$	$H_3N'''\Theta_3$	$H_5N^{V}\Theta_5$
Monometasäure	$H_2S\Theta_3$	$H_4S\Theta_5$	$HN\Theta_2$	$H_3N\Theta_4$
Dimetasäure		$H_2S\Theta_4$		$HN\Theta_3$

Das Radical (Element) fungirt daher in den Orthosäuren und Metasäuren mit derselben Quantivalenz; in den ersteren sind aber die Verwandtschaftseinheiten desselben sämmtlich durch Hydroxyl oder durch Sauerstoff mit anderen positiven Atomen, in den Metasäuren theilweise durch Sauerstoff gesättigt; nur in den letzteren können daher sauerstoffhaltige Radicale angenommen werden. Barker verdeutlicht diese Uebergänge durch graphische und durch gewöhnliche typische Formeln in folgender Weise:

Orthoschwefelsäure	Monometaschwefelsäure	Dimeta- oder gewöhnl. Schwefelsäure	Schwefels. Anhydrid	Dimeta- oder gewöhnl. Salpetersäure
HΘ ΘH / HΘ—S—ΘH / HΘ ΘH	HΘ Θ ΘH / S / HΘ ΘH	Θ / ‖ / HΘ—S—ΘH / ‖ / Θ	Θ / ‖ / S / Θ Θ	Θ═N═Θ / | / ΘH
$S^{VI}(H\Theta)_6$	$\left.\begin{matrix}S\Theta^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}S\Theta_2''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$S\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Da in den Orthosäuren nach der gegebenen Definition die Zahl der Wasserstoffatome nicht gröfser sein kann als die der Sauerstoffatome, so ist ein Ueberschufs der ersteren als Hydroxyl ersetzend und folglich direct an das elementare Atom angelagert zu betrachten:

Monometaphosphorsäure oder gewöhnl. Phosphorsäure	Phosphorige Säure	Unterphosphorige Säure
Θ / ‖ / HΘ—P—ΘH / | / ΘH	Θ / ‖ / HΘ—P—ΘH / | / H	Θ / ‖ / H—P—ΘH / | / H

Eine zweite Klasse von Metasäuren entsteht durch Austritt von Wasser aus einer Gruppe mehrerer Molecüle einer Orthosäure. Die von Barker gewählte Bezeichnung derselben, welche der Nomenclatur ähnlich ist, die von

Weltzien (1) für die Polysiliciumsäuren angewendet wurde, ergiebt sich aus Folgendem :

Constitution der Säuren. Nomenclatur.

	Disiliciumsäure	Trisiliciumsäure	Diphosphorsäure	Triphosphorsäure
Ortho-	$H_8Si_2\Theta_8$*)	$H_{12}Si_3\Theta_{12}$*)	$H_{10}P_2\Theta_{10}$*)	$H_{15}P_3\Theta_{15}$*)
Monometa-	$H_6Si_2\Theta_7$	$H_{10}Si_3\Theta_{11}$	$H_8P_2\Theta_9$	$H_{13}P_3\Theta_{14}$
Dimeta-	$H_4Si_2\Theta_6$*)	$H_8Si_3\Theta_{10}$	$H_6P_2\Theta_8$*)	$H_{11}P_3\Theta_{13}$
Trimeta-	$H_2Si_2\Theta_5$	$H_6Si_3\Theta_9$*)	$H_4P_2\Theta_7$	$H_9P_3\Theta_{12}$*)
Tetrameta-	$Si_2\Theta_4$	$H_4Si_3\Theta_8$	$H_2P_2\Theta_6$*)	$H_7P_3\Theta_{11}$
Pentameta-		$H_2Si_3\Theta_7$	$P_2\Theta_5$	$H_5P_3\Theta_{10}$
Hexameta-		$Si_3\Theta_6$		$H_3P_3\Theta_9$*)
Heptameta-				$H_3P_3\Theta_8$

Die mit *) bezeichneten Säuren sind nicht selbstständige Verbindungen, sondern bloſse Multipla der einfachen Ortho- oder Metasäuren.

Heptameta-Trijodsäure $HJ_3\Theta_8$
Pentameta-Diüberjodsäure $H_4J_2\Theta_9$
Enneameta-tetrajods. Kali $K_2J_4\Theta_{11}$
Pentameta-tetrabors. Natron $Na_2B_4\Theta_7$ (Borax)
Enneameta-octobors. Magnesia $Mg_3B_8\Theta_{15}$
Monometa-diarsenigs. Kupferoxyd $Cu_2As_2\Theta_5$ (Scheele's Grün)
Trimeta-diarsens. Bleioxyd $Pb_2As_2\Theta_7$

Eine letzte Klasse von Ortho- und Metasäuren entsteht, wenn eine Gruppe mehrerer elementaren Atome $(C_2)^{VI}$, $(Cr_2)^{VI}$, $(Si_2)^{VI}$, $(Fe_2)^{VI}$ als Radical fungirt. Beispielsweise ergiebt sich für (C_2) die Reihe :

Ortho-Oxalsäure	Monometa-Oxalsäure	Dimeta-Oxalsäure	Dicarbontrioxyd
$H_6(C_2)\Theta_6$	$H_4(C_2)\Theta_5$	$H_2(C_2)\Theta_4$	$(C_2)\Theta_3$

Barker bespricht diese Säuren, deren Definition theilweise mit jener der bisherigen Polysäuren zusammenfällt, nicht näher. — In ähnlicher Weise läſst sich die Constitution der Basen interpretiren. In Folge der geringeren Veränderlichkeit in der Quantivalenz der positiven elementaren Radicale ist die Zahl der normalen Basen, welche jedes Radical bildet, eine geringere; die Atomgruppen $(Fe_2)^{VI}$, (Hg_2) u. a. spielen aber bei denselben eine gröſsere Rolle. — Barker erörtert noch an zahlreichen Beispielen, wie sich viele basische Salze auf für sich nicht bekannte Ortho- und Metasäuren zurückführen lassen. Bezüglich dieser Ausführungen verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) Jahresber. f. 1864, 211.

Constitution der Säuren. Nomenclatur.

C. Weltzien (1) schlägt die Bezeichnung *Metasäuren* für diejenigen Säuren vor, welche aus einem Molecül einer mindestens dreibasischen Orthosäure [nach der bisherigen Definition (2)] durch Austritt eines Molecüls Wasser entstehen, den Namen *Parasäuren* dagegen für diejenigen, welche sich von zwei Molecülen zwei- oder mehrbasischer Säuren durch Austritt eines Molecüls Wasser ableiten. Man hat :

1 Mol. Orthosäure				Metasäure
$H_3PΘ_4$	—	$H_2Θ$	=	$HPΘ_3$
$H_4SiΘ_4$	—	$H_2Θ$	=	$H_2SiΘ_3$
2 Mol. Orthosäure				Parasäure
2 $H_2SΘ_4$	—	$H_2Θ$	=	$H_2S_2Θ_7$
2 $H_2ΘrΘ_4$	—	$H_2Θ$	=	$H_2Θr_2Θ_7$
2 $H_3PΘ_4$	—	$H_2Θ$	=	$H_4P_2Θ_7$
2 $H_4SiΘ_4$	—	$H_2Θ$	=	$H_6Si_2Θ_7$

A. V. Harcourt (3) hat einige Bemerkungen über chemische Nomenclatur mitgetheilt.

C. Weltzien (4) gab eine Zusammenstellung der Formeln sämmtlicher unorganischer Verbindungen, einschliefslich der Cyanverbindungen und Mineralien.

Vorlesungsversuche.

J. S. Cooke jun. (5) beschrieb einige Vorlesungsversuche zur Illustrirung der Volumverhältnisse, in welchen sich Wasserstoff mit Sauerstoff, Chlor und Stickstoff verbindet. Auch G. Merz (6) hat eine Reihe von Vorlesungsversuchen angegeben. Bezüglich beider müssen wir auf die Originalmittheilungen verweisen.

Sauerstoff.

Reinen, von Chlor und Ozon freien Sauerstoff empfiehlt R. Böttger (7) durch schwaches Erhitzen von übermangans. Kali darzustellen. — Zur Gewinnung des Sauerstoffs in grofsem Mafsstabe wurden mehrere Verfahrungsweisen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 110. — (2) Jahresber. f. 1859, 152; f. 1864, 212, 476. — (3) Chem. News XVI, 272. — (4) In Seiner Schrift: Systematische Uebersicht der sogen. unorganischen Verbindungen. Heidelberg 1867. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIV, 189; Phil. Mag. [4] XXXV, 48. — (6) J. pr. Chem. CI, 261. — (7) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1866/67, 69; J. pr. Chem. CIII, 316.

beschrieben. — Tessié du Mothay (1) leitet einen Strom von Wasserdampf über auf etwa 450° erhitztes mangans. Alkali und oxydirt das zurückbleibende Gemenge von Manganoxyd und Alkalihydrat durch Ueberleiten von Luft in der Glühhitze. — A. Mallet (2) erhitzt Kupferchlorür, mit Kaolin oder Sand gemengt und mit 20 pC. Wasser befeuchtet, in horizontal liegenden und um ihre Axe drehbaren Retorten unter Ueberleiten von Luft mehrere Stunden auf 100° und zersetzt hierauf das gebildete Oxychlorid durch stärkeres Erhitzen (auf etwa 400°), worauf das Chlorür nach dem Erkalten auf's Neue oxydirt wird (3). Verwandelt man das Oxychlorid durch Eindampfen mit der erforderlichen Menge von käuflicher Salzsäure (50 pC.) in Chlorid, so erhält man durch Erhitzen des Rückstandes Chlor (4), bei ungenügendem Zusatz ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff. 100 Kilogr. Kupferchlorür liefern nach der Verwandlung in Oxychlorid etwa drei Cubikmeter Sauerstoff, oder nach der Verwandlung in Chlorid sechs bis sieben Cubikmeter Chlor. — Gondolo (5) beschrieb einige Modificationen des Verfahrens von Boussingault (6). Dem reinen Baryt setzt Er zur Verhütung der Frittung ein Gemenge von Kalk, Magnesia und mangans. Kali zu und erhitzt die Mischung in beschlagenen gufseisernen Röhren.

F. Crace Calvert (7) machte Mittheilung über die

(1) Instit. 1868, 48; J. pharm. [4] VII, 49; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 230. — (2) Compt. rend. LXIV, 226; Instit. 1867, 60; Bull. soc. chim. [2] VII, 522; J. pharm. [4] VI, 47; J. pr. Chem. CI, 254; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 442; Zeitschr. Chem. 1867, 191; Chem. Centr. 1868, 238; Sill. Am. J. [2] XLIII, 389. — (3) Nach einer späteren Mittheilung von Mallet (Compt. rend. LXVI, 349) geht das Kupferchlorür zwischen 100° und 200° und selbst bei noch höheren Temperaturen in einem Strom von feuchter Luft fast augenblicklich in Oxychlorid, und das letztere, bei gleichzeitigem langsamem Zutropfen von Salzsäure, in wasserfreies Chlorid über. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 898. — (5) Compt. rend. LVI, 488; Zeitschr. Chem. 1868, 416; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 322. — (6) Jahresber. f. 1851, 295. — (7) Chem. Soc. J. [2] V, 293; J. pr. Chem. CI, 397; Dingl. pol. J. CLXXXV, 293; Zeitschr. Chem. 1867, 439; Chem. Centr. 1867, 828; Compt. rend. LXIV, 1246; Bull. soc. chim. [2] IX, 49; J. pharm. [4] VI, 195.

Sauerstoff. oxydirenden Wirkungen des in Holzkohle condensirten Sauerstoffs. Mit Salzsäure ausgelaugte Buchsbaumkohle wurde getrocknet, geglüht, noch rothglühend durch Quecksilber in ein gemessenes Volum von Sauerstoff gebracht und nach Beendigung der Absorption (bei welcher niemals Kohlensäure entstand) der zu oxydirende Körper zugegeben. Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff wurden in reichlicher Menge zersetzt und veranlafsten unter Bildung von Schwefelsäure und Phosphorsäure das Verschwinden eines weiteren Sauerstoffvolums. Dagegen konnte die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak nicht nachgewiesen werden. Aethylalkohol wurde zu Essigsäure, Amylalkohol zu Valeriansäure, Methylalkohol zu Ameisensäure (diese war mit weniger Sicherheit erkennbar) oxydirt. Aethylen und Propylen schienen keine anderen Producte als Kohlensäure und Wasser, Amylen neben Kohlensäure auch eine (nicht isolirte) ätherische Verbindung zu geben.

Lichtentwickelung bei langsamer Verbrennung. H. Baumhauer (1) hat einige Fälle von Lichtentwickelung bei langsamer oder unvollständiger Oxydation (2) beobachtet. Er bestätigt (3), dafs Natrium in völliger Dunkelheit sowohl auf frischen Schnittflächen als bei der Zersetzung des Wassers leuchtet und Kalium auf Schnittflächen noch intensiver, wiewohl wegen der rascheren Oxydation nur kürzere Zeit. Schreibpapier, auf einer heifsen Ofenplatte bis zur beginnenden Bräunung erhitzt, giebt eine im Dunkeln deutlich sichtbare Lichtentwickelung und leuchtet noch einige Zeit nach der Entfernung von der Wärmequelle. Auch feines Sägemehl von Birkenholz, sowie Kleie geben im Dunkeln bei der Röstung ein solches phosphorisches Licht aus.

Verbrennung, Flamme. Frankland (4) hat in einem an der *Royal Institution*

(1) J. pr. Chem. CII, 123, 361. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl. I, 180 ff. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 121; f. 1858, 116. — (4) Pharm. J. Trans. [2] IX, 127; aus Journal f. Gasbeleuchtung, Juli 1867, 291 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 279; Chem. Centr. 1867, 1053.

Verbrennung, Flamme.

gehaltenen Vortrag die Ansicht entwickelt, daſs das Leuchten der Flammen nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, von dem Glühen ausgeschiedener fester Partikeln, sondern vielmehr, wenn nicht ausschlieſslich, doch hauptsächlich von dem Dichtigkeitszustande der brennbaren Dämpfe abhängig ist, also auf dem heftigen Erglühen sehr dichter Dämpfe oder Gase beruht. Die wichtigsten der von Ihm angeführten Argumente sind die folgenden. Die Verbrennung des metallischen Arsens, des Schwefelarsens, sowie die von arsenhaltigem Wasserstoff, oder von Wasserstoff, worin arsenige Säure verdampft wurde, erfolgt im Sauerstoff mit intensiver Lichtentwickelung, obgleich kein fester Körper ausgeschieden wird; dasselbe ist auch bei der Verbrennung des Phosphors anzunehmen. Wird Schwefelkohlenstoff in Luft verbrannt, so läſst sich in der wenig leuchtenden Flamme kein ausgeschiedener Kohlenstoff nachweisen (eine eingeschobene Porcellanplatte bedeckt sich nicht mit Ruſs); noch weniger ist derselbe daher bei der Verbrennung in Sauerstoff oder Stickoxyd vorauszusetzen, und gleichwohl entwickelt die Flamme in diesem Falle in Folge der gesteigerten Temperatur ein intensives Licht. Gewöhnliches oder Chlorknallgas verbrennen in geschlossenen Gefäſsen mit stark leuchtender Flamme; ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff zeigt dasselbe Verhalten. Auch die Lichtentwickelung der Arsenflamme wird durch Verminderung des Drucks verringert, durch Steigerung des Drucks erhöht; die wenig leuchtende Weingeistflamme nimmt in comprimirter Luft lebhaften Glanz an. Die Flamme des in Sauerstoff brennenden Arsendampfes und die einer Mischung von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd geben ferner ein continuirliches Spectrum; ein solches ist daher keineswegs von der Anwesenheit glühender fester Theilchen abhängig. Frankland schlieſst aus allem Diesen, daſs auch in der Flamme des Leuchtgases oder der Leuchtstoffe überhaupt die Lichtentwickelung von erglühenden stark verdichteten Kohlenwasserstoffen ausgeht, die

sich somit dem Arsen- und Phosphordampf in der Arsen- und Phosphorflamme ähnlich verhalten würden. Er sieht eine Unterstützung dieser Annahme darin, daſs die leuchtende Flamme des Leuchtgases vollkommen durchsichtig ist, was mit der Gegenwart fester Theilchen unvereinbar erscheint, sowie in dem Umstand, daſs der abgeschiedene Ruſs keineswegs reiner Kohlenstoff ist, sondern erhebliche Mengen von Wasserstoff enthält.

Ozon, Antozon.

Weltzien (1) macht darauf aufmerksam, daſs, da das Ozon aller Wahrscheinlichkeit nach aus drei verbundenen Sauerstoffatomen besteht, die Bedingungen für dessen Bildung bei solchen Reactionen am günstigsten sein müssen, bei welchen drei Sauerstoffatome frei werden, und daſs solche Zersetzungen bei der Chromsäure, der Mangansäure und der Uebermangansäure vorkommen, von welchen Er insbesondere die der Uebermangansäure eingehend bespricht. Fein gepulvertes zweifach-chroms. Kali bildet beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Ozon, wie der Geruch und das Verhalten des Gases zu blankem Silber und zu Jodkaliumstärkekleister beweisen.

L. L. Soret (2) hat, um für die früher von Ihm gefundene Dichte des Ozons (3) eine Controle zu gewinnen, das Diffusionsvermögen dieses Gases vergleichungsweise mit dem des Chlors bestimmt. Als Diffusionsapparat benutzte Er zwei gleichgroſse Glasröhren von etwa 45 MM. innerem Durchmesser und 250 CC. Capacität, welche an beiden Enden durch aufgeschliffene Glasplatten von der Form länglicher Vierecke verschlossen waren. Diese an correspondirenden Stellen durchlöcherten Glasplatten wurden durch federnde Vorrichtungen fest, aber verschiebbar auf den Mündungen der Röhren anliegend erhalten und der

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 107. — (2) Compt. rend. LXIV, 904; Ann. ch. phys. [4] XIII, 257; N. Arch. ph. nat. XXX, 306; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 148; Pogg. Ann. CXXXII, 170; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 383; Phil. Mag. [4] XXXIV, 26. — (3) Jahresber. f. 1865, 120.

Ozon, Antozon.

luftdichte Verschlufs durch Benetzen mit einem Tropfen Schwefelsäure bewirkt; durch Verschieben der Platten in der Weise, dafs die Oeffnungen über die Mündungen der Röhren kamen, konnte man Gas einleiten oder austreten und diffundiren lassen. Die eine der Röhren wurde mit Sauerstoff, die andere mit chlorhaltigem oder ozonhaltigem (electrolytischem) Sauerstoff gefüllt und beide Röhren verschlossen über einander gestellt, nachdem ein Tropfen Schwefelsäure zwischen die beiden sich berührenden Verschlufsplatten gebracht worden war; durch Verschieben dieser letzteren wurde die Communication hergestellt und die Diffusion 45 Minuten unterhalten. Zur Bestimmung des Gehaltes der beiden Röhren an Chlor oder Ozon wurden dieselben alsdann verschlossen in eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Wanne (mit dem unteren Ende einige Centimeter unter die Oberfläche der Säure) getaucht und in die conische Oeffnung der dickeren oberen Verschlufsplatte eine eingeschliffene Ableitungsröhre eingesteckt, deren freies Ende in Jodkaliumlösung tauchte. Nachdem hierauf die Oeffnung der Platten über die Mündung der Röhre geschoben und der untere Verschlufs entfernt war, wurde durch einen Luftstrom der Röhreninhalt in die Jodkaliumlösung getrieben und das abgeschiedene Jod nach dem Bunsen'schen Verfahren bestimmt. Die Summe des in beiden Gefäfsen gefundenen Chlors oder Ozons gab diejenige Menge (V), welche zu Anfang des Versuchs im unteren Gefäfs enthalten war, die im oberen Gefäfs gefundene den durch Diffusion innerhalb 45 Minuten eingetretenen Antheil (v). Die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; das Volum des Ozons ist unter der Annahme berechnet, dafs dasselbe das Doppelte von dem des absorbirten Sauerstoffs beträgt.

Ozon, Antozon.

Diffusion					
des Chlors			des Ozons		
V	v	$\frac{v}{V}$	V	v	$\frac{v}{V}$
3,10CC.	0,74CC.	0,2387	4,68CC.	1,29CC.	0,2756
4,27	1,01	0,2365	9,13	2,45	0,2683
6,64	1,48	0,2230	9,49	2,53	0,2660
10,34	2,34	0,2263	10,89	3,03	0,2782
11,18	2,51	0,2245	12,71	3,40	0,2675
17,91	4,05	0,2261			
53,44	12,13	Mittel 0,2270	46,90	12,70	Mittel 0,2708

Für das Chlor wie für das Ozon sind die diffundirten Mengen proportional den bei Beginn der Versuche im unteren Gefäfse enthaltenen. Für jeden CC. Chlor diffundirten in 45 Minuten 0,227 CC. in das obere Gefäfs, für jeden CC. Ozon in derselben Zeit 0,271 CC. Das Verhältnifs beider Werthe $\frac{0,227}{0,271} = 0,8382$ ist, wenn die Dichte des Ozons $= 1,658$ gesetzt wird, nahezu gleich dem umgekehrten Verhältnifs der Quadratwurzeln aus der Dichte beider Gase : $\sqrt{1,658} : \sqrt{2,44} = 0,8243$. Da dieses Verhältnifs sich bei der etwas längeren Dauer der Versuche der Einheit nähern mufste, so schliefst Soret, dafs die Dichte des Ozons in der That $= 1,658$, d. h. gleich der anderthalbfachen Dichte des gewöhnlichen Sauerstoffs ist.

C. Hoffmann (1) hat das Mengenverhältnifs bestimmt, in welchem Ozon und Antozon (letzteres im Wasserstoffhyperoxyd) bei der Electrolyse des Wassers unter günstigen Bedingungen gleichzeitig auftreten. Der von Ihm angewendete Apparat bestand aus einer Thonzelle, welche das angesäuerte Wasser enthielt und in ein weiteres Gefäfs mit Kupfervitriollösung tauchte; in das angesäuerte Wasser war eine Kältemischung gestellt, um die Erwärmung der Flüssigkeit durch den von 6 Grove'schen Elementen gelieferten Strom zu verhindern. Als positiver Pol diente

(1) Pogg. Ann. CXXXII, 607; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 316.

Ozon, Antozon.

eine feine Platinspitze, als negativer ein Kupferblech. Der entwickelte ozonhaltige Sauerstoff wurde mittelst einer auf der Thonzelle befestigten tubulirten Glocke und eines Aspirators in Jodkaliumlösung geleitet. Die Bestimmung des hier ausgeschiedenen Jods und die jodometrische Bestimmung des in der Thonzelle enthaltenen Wasserstoffhyperoxyds ergab für die gleichzeitig gebildeten Mengen von Ozon und Antozon die folgenden Werthe :

Electrolysirte Flüssigkeit vom spec. Gew.		Gefundenes Ozon in Milligrm.	Gefundenes Antozon (im Wasserstoffhyperoxyd) in Milligrm.
Reines Wasser	1,00	Spur	0,0
40 Vol. Wasser, 1 Vol. SO_3, HO	1,02	0,04	0,12
20 " " " "	1,055	0,28	0,24
15 " " " "	1,07	0,32	0,84
10 " " " "	1,11	0,36	1,28
8 " " " "	1,12	0,36	2,04
6 " " " "	1,15	0,40	2,52
5 " " " "	1,19	0,44	2,68
4 " " " "	1,22	0,40	4,28
3 " " " "	1,27	0,28	6,00

Die Menge des Ozons nimmt demnach mit der Concentration der Säure bis zu einem gewissen Punkte zu und erreicht bei dem Verhältnifs von 1 Vol. Schwefelsäurehydrat und 5 Vol. Wasser ein Maximum, während die Bildung des Antozons viel reichlicher und ohne ein solches Maximum erfolgt. Nur bei der Mischung vom sp. Gew. 1,055 sind die Mengen des Ozons und Antozons nahezu äquivalent. Da Hoffmann noch feststellte, dafs die verdünnte Säure kein Ozon zurückhält, und dafs bei dem Einleiten von ozonhaltigem Sauerstoff in die verdünnte, mit Wasserstoffhyperoxyd beladene Säure weder das Ozon noch das Wasserstoffhyperoxyd verschwindet, so erhält durch diese Versuche die Annahme einer Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffs in äquivalente Mengen zweier gegensätzlichen Componenten keine Stütze.

Ozonide.

Schönbein (1) hat weitere Mittheilungen über Ozonide gemacht. S. g. ozonisirtes (nach Schönbein antozonhaltiges) Terpentinöl giebt bei dem Schütteln mit dem mehrfachen Volum Wasser, das 2 pC. Schwefelsäure oder Salpetersäure enthält, die Hälfte seines activen Sauerstoffs (⊕) an dieses unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd ab; die rückständige Hälfte wird zwar von angesäuertem Wasser nicht aufgenommen, läfst sich aber auf schweflige Säure, Eisenoxydulsalze, Bleioxyd (im Bleiessig), Indigo und andere oxydirbare Substanzen übertragen. Reines Wasser nimmt das Antozon aus dem Wasser viel schwieriger und nur bei längerem Schütteln auf, wahrscheinlich durch Vermittelung der gebildeten Ameisensäure. Andere Kohlenwasserstoffe (Wachholderöl, Lavendelöl, Benzol, Petroleum) zeigen ein ähnliches Verhalten; es läfst sich daher ihr Gehalt an activem Sauerstoff durch Schütteln mit angesäuertem Wasser, unter Zusatz von Chromsäure und Aether, durch die blaue Färbung des letzteren nachweisen. Fette Oele geben dagegen, selbst wenn sie erhebliche Mengen von activem Sauerstoff enthalten, keine Spur davon an angesäuertes Wasser ab, wie sie auch in Berührung mit Wasser der Luft ausgesetzt die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nicht veranlassen. Im Maximum nahm bei Schönbein's Versuchen Terpentinöl 5,2 pC. activen Sauerstoff auf, was nach Abrechnung des gebildeten (etwa 5 pC. betragenden) Harzes einem Aequivalent Sauerstoff (⊕) auf ein Molecül Terpentinöl ($C_{20}H_{16}$) entspricht. Bei gewöhnlicher Temperatur vermindert sich der Antozongehalt dieser Verbindung nur langlam, in höherer Temperatur dagegen sehr rasch; gleichwohl bleibt ein kleiner Theil derselben auch bei der Destillation unverändert. Es ergab z. B. die Destillation eines

(1) J. pr. Chem. CII, 145, 155, 164; Zeitschr. Chem. 1868, 156, 187.

Oeles, das 3,5 pC. Antozon enthielt, ein Destillat mit 0,5 pC., im Rückstand konnte kein Antozon mehr nachgewiesen werden (die entstandenen Oxydationsproducte wurden nicht untersucht). — So wie die Camphene den gewöhnlichen Sauerstoff zu spalten und das Antozon festzuhalten vermögen, so besitzen andere organische Substanzen die Fähigkeit, das Ozon zu binden. Als Beispiele solcher organischen Ozonide führt Schönbein an : 1) die gebläute Guajactinctur (1); 2) das Chinon, sofern die oxydirenden Wirkungen, die dasselbe beim Uebergang in Hydrochinon zeigt, die Annahme zulassen, dafs ein Theil seines Sauerstoffgehaltes in der Form von Ozon vorhanden ist. Für die Oxydation der schwefligen Säure durch Chinon bei Gegenwart von Wasser giebt Schönbein z. B. die Gleichung :

Ozonide.

$$\overbrace{C_{12}H_4O_2, O_2}^{\text{Chinon}} + 2\ SO_2 + 2\ HO = \overbrace{C_{12}H_4O_2, 2\ HO}^{\text{Hydrochinon}} + 2\ SO_3.$$

3) die Verbindungen des Cyanins mit Ozon (2) und 4) jene des ölbildenden Gases mit Ozon. Das Verhalten dieser Ozonide gegen oxydirbare Substanzen hat der genannte Forscher in derselben Abhandlung näher beschrieben.

Schönbein (3) hat ferner gefunden, dafs wasserfreier Weingeist, in welchem Kohlenwasserstoffe (Terpentinöl, Petroleum), Harze oder Campher gelöst sind, in Berührung mit Sauerstoff unter dem Einflufs des Lichtes rasch erhebliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd bildet, während

(1) Schönbein (J. pr. Chem. CII, 164; Zeitschr. Chem. 1868, 188; N. Repert. Pharm. XVII, 306) macht darauf aufmerksam, dafs die Guajacharztinctur die Fähigkeit, durch Ozon und Ozonide gebläut zu werden, im Sonnenlicht auch bei Luftabschlufs schnell verliert und dafs sie sich im zerstreuten Lichte durch Aufnahme von Sauerstoff und wie es scheint von Wasserstoffhyperoxyd verändert. Sie kann daher nur in frisch bereitetem Zustande als Reagens auf Ozon und Ozonide, und in Verbindung mit Blutkörperchen auf Antozon und Antozonide angewendet werden. — (2) Jahresber. f. 1865, 423. — (3) J. pr. Chem. C, 469; N. Repert. Pharm. XVI, 321; Zeitschr. Chem. 1867, 606; Bull. soc. chim. [2] IX, 74.

dieses in reinem Alkohol nur langsam und in geringer Menge und in den reinen Kohlenwasserstoffen bei Ausschlufs von Wasser nicht entsteht. Schönbein erklärt dieses Verhalten, über welches Er ausführliche Angaben macht, durch die Annahme der Mittheilung chemischer Thätigkeit.

Wasserstoff. Wasser.

Um die Spuren von flüchtiger organischer Materie zu beseitigen, welche in dem ein- oder mehrere Male destillirten Wasser enthalten sind und welche — da die organische Substanz sich nach einigen Tagen freiwillig, unter allen Umständen aber sogleich bei Zusatz von wenig Salzsäure oder Salpetersäure in einen nicht flüchtigen Stoff verwandelt — verursachen, dafs solches Wasser bei dem Abdampfen für sich oder mit Säuren einen verbrennlichen Rückstand hinterläfst, verfährt man nach Stas (1) zweckmäfsig in folgender Weise. Man versetzt Quellwasser mit 4 bis 6 pC. einer kalt gesättigten geklärten Lösung von rohem mangans. Kali und überläfst die Mischung 24 Stunden der Ruhe. Man giebt sodann ein Liter der concentrirten Lösung des mangans. Kali's und (um die Zersetzung desselben bei dem Erhitzen im verdünnten Zustande zu vermeiden) eben so viel concentrirte Kalilauge in die Destillirblase, füllt diese zu $^4/_5$ mit dem vorbereiteten Wasser, erhitzt vorsichtig zum Sieden (im Anfang schäumt die Mischung stark) und sammelt das Destillat erst, wenn $^1/_{20}$ der ganzen Menge übergegangen ist. Bei Anwendung eines mit Diaphragmen versehenen Helmes wird nach diesem Verfahren aus Quellwasser durch einmalige Destillation vollkommen reines Wasser erhalten. Regenwasser liefert ein Destillat, welches Spuren von Ammoniak enthält und daher nochmals mit einigen Tausendtheilen sauren schwefels. Alkali's destillirt werden mufs. Bezüglich weiterer Angaben von Stas über diesen Gegenstand ist auf die Originalmittheilung zu ver-

(1) In der S. 15 angeführten Schrift, 110; Zeitschr. anal. Chem. VI, 417; Dingl. pol. J. CLXXXV, 225; Chem. News XV, 204.

weisen. — Ueber die Electrolyse des Wassers s. S 130; über die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd auch S. 132.

Kohlenstoff. Kohlensäure.

Nach Versuchen von J. Kolb (1) sind die wasserfreien Alkalien und alkalischen Erden eben so wenig als ihre trockenen Hydrate fähig trockene Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur zu absorbiren; geschmolzenes Kali- und Natronhydrat ändern nach Ihm ihr Gewicht selbst nach monatelangem Verweilen in trockener Kohlensäure nicht. Nur wenn entweder die Kohlensäure Feuchtigkeit enthält oder wenn die Hydrate angefeuchtet sind, erfolgt Absorption, und zwar um so schneller, je löslicher die angewendete Base ist. Kolb schliefst daher, dafs die Kohlensäure immer durch Lösungen absorbirt wird und dafs für die Absorption das Wasser als Lösungsmittel unentbehrlich ist. Die bekannte und analytisch verwerthete Thatsache, dafs geglühter Natronkalk die vollkommen trockene Kohlensäure mit Leichtigkeit aufnimmt, scheint aber mit Seinen Angaben nicht im Einklang zu stehen.

Kohlensaure Salze.

R. Wagner (2) hat die Löslichkeit einiger kohlens. Salze in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck mit folgenden Resultaten bestimmt. Gefällter *kohlens. Baryt* löst sich unter einem Druck von 4 bis 6 Atmosphären in 132,3 Th. mit Kohlensäure gesättigten Wassers und erhält sich auch unter gewöhnlichem Druck in dieser Lösung. Bei freiwilligem Verdunsten derselben scheidet sich ein Gemenge von amorphem und krystallinischem kohlens. Baryt als schwerer Niederschlag ab; in der Siedehitze fällt aller Baryt als krystallinisches kohlens. Salz aus. Dieses letztere scheint daher in Wasser unlöslich zu sein. Ein festes doppelt- oder an-

(1) Compt. rend. LXIV, 861; Bull. soc. chim. [2] VIII, 166; J. pharm. [4] V, 444; J. pr. Chem. CII, 56; Zeitschr. Chem. 1867, 380; aus Bull. de la société industr. de Mulhouse XXXVII, 414 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 404. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 167; J. pr. Chem. CII, 233; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 50; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 310; Bull. soc. chim. [2] IX, 307.

Kohlensaure Salze.

derthalb-kohlens. Salz konnte Wagner nicht erhalten; fällt man verdünnte Lösungen von Chlorbaryum mit anderthalb-kohlens. Natron, so entsteht ein Niederschlag von einfach-kohlens. Salz, während doppelt-kohlens. Salz in Lösung bleibt und in dieser schon bei sehr langsamem Erhitzen zersetzt wird. *Kohlens. Magnesia* erfordert zur Lösung (nach den Erfahrungen des Fabrikanten Merkel, welche Wagner mittheilt) bei 5° unter einem Kohlensäuredruck von

Atmosphären	1	2	3	4	5	6
Th. Wasser	761	744	134	110,7	110	76

Bei anderen Temperaturen bleibt die Löslichkeit der Absorbirbarkeit der Kohlensäure durch Wasser proportional. *Kohlens. Eisenoxydul* (Spatheisenstein) giebt unter denselben Bedingungen wie das Barytsalz eine farblose Lösung, welche in 1381 Th. einen Theil des neutralen kohlens. Salzes enthält und in der Siedehitze einen schwarzen amorphen Niederschlag abscheidet. Die in gleicher Weise bereitete Lösung des gefällten basisch *kohlens. Zinkoxyds* enthält in 189 Th. einen Theil neutrales kohlens. Salz; sie trübt sich bei gewöhnlichem Druck und scheidet sowohl bei freiwilligem Verdunsten als in der Siedehitze amorphes basisches Salz ab. Die grünliche, unter vier bis sechs Atmosphären Druck bereitete kohlens. Lösung des gefällten basisch *kohlens. Kupferoxyds* enthält in 4690 Th. einen Theil des neutralen Salzes und giebt in der Siedehitze ebenfalls einen Niederschlag von amorphem basischem Salz; der von dem kohlens. Wasser nicht gelöste Antheil bleibt als grünes krystallinisches (Malachit-) Pulver zurück. Gefälltes basisch *kohlens. Manganoxydul* und basisch *kohlens. Bleioxyd* in der Form von Bleiweifs sind bei gleicher Behandlung nur spurweise, durch Fällung mit kohlens. Natron dargestelltes kohlens. Blei dagegen erheblich löslich. 1000 Th. dieser Lösung enthalten 0,5 Th. des neutralen Bleicarbonates.

Bor.

Das von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville

beschriebene sogenannte graphitartige Bor (1) ist nach einer neueren Untersuchung derselben Forscher (2) eine bestimmte Verbindung von Bor mit Aluminium, deren Zusammensetzung am nächsten der Formel AlB_2 entspricht.

Bor.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Al	54,91	54,02	55,46
B_2	45,09	45,98	44,54

Sie scheint sich bei dem Schmelzen von Aluminium mit amorphem Bor oder mit Borsäure besonders dann zu bilden, wenn man nicht sehr starke und nicht anhaltende Hitze anwendet; auch entsteht sie, wenn Aluminium im Chlorbordampf geschmolzen erhalten wird. Die dünnen sechsseitigen, blafs kupferfarbenen, vollkommen undurchsichtigen und stark metallglänzenden Tafeln dieses Boraluminiums gehören nach Miller's Bestimmung (3) eben so wie die Krystalle des reinen (kohlenstoffhaltigen) Bors wahrscheinlich dem monoklinometrischen System an. An der Luft zum Glühen erhitzt läuft es stahlfarben an ohne zu verbrennen, in Chlorgas verbrennt es dagegen unter glänzender Lichterscheinung zu Chloraluminium und Chlorbor. Von mäfsig starker Salpetersäure wird es leicht, von concentrirter heifser Salzsäure und von Natronlauge nur langsam unter Wasserstoffentwickelung gelöst.

Bors. Salze.

F. P. Le Roux (4) hat an einigen geschmolzenen borsauren Salzen eigenthümliche Veränderungen durch rasche Abkühlung constatirt. Geschmolzene bors. Magnesia (aus gleichen Aeq. Borsäure und Magnesia dargestellt) liefert auf eine kalte Eisenplatte ausgegossen ein schwach grün-

(1) Jahresber. f. 1856, 277; f. 1857, 86. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 268; J. pr. Chem. CI, 127; Zeitschr. Chem. 1867, 68; Zeitschr. anal. Chem. VI, 225; Chem. Centr. 1867, 591; Compt. rend. LXIV, 19; Instit. 1867, 17; 1868, 223; Bull. soc. chim. [2] VII, 390; N. Arch. ph. nat. XXVIII, 175. — (3) Phil. Mag. [4] XXXI, 397; vgl. Jahresber. f. 1857, 88 ff. — (4) Compt. rend. LXIV, 126; Bull. soc. chim. [2] VII, 485; Zeitsch. Chem. 1867, 190.

Bors. Salze. liches, durchsichtiges, leichtes aber festes Glas (1); bei langsamer Abkühlung geht dagegen derselbe Fluſs in eine porcellanartige, strahlig krystallinische Masse über. Dreifach-bors. Kupferoxydul nimmt bei rascher Abkühlung in den äuſseren Schichten eine dunkele, im langsamer erkaltenden inneren Theil eine orangegelbe Farbe an. Zweifach-bors. Kupferoxydul ist rasch abgekühlt citrongelb, langsam erkaltet orangegelb. Ein aus gleichen Theilen von dreifach-bors. Kupferoxydul, zweifach-bors. Antimonoxyd und neutralem bors. Bleioxyd zusammengesetzter Fluſs erstarrt bei rascher Abkühlung zu einem schwarzen, fast undurchsichtigen Glase, das bei langsamem Anwärmen bis zum Erweichen Ockerfarbe annimmt. Die farblosen milchigen Gläser, welche bors. Zinnoxyd enthalten, färben sich beim Aufbewahren auch bei Ausschluſs des Lichtes nach einigen Monaten schwarz. Le Roux schlieſst aus diesem Verhalten, daſs die Farbe der Körper mehr von ihrer Molecularstructur, als von ihrer chemischen Natur abhängig ist (2).

Phosphor. G. Lemoine (3) hat, wie Hittorf (4) die Bedingungen für die Bildung der verschiedenen Modificationen des Phosphors zu untersuchen begonnen und über einzelne Seiner Ergebnisse eine vorläufige Mittheilung gemacht. Er bestätigt, daſs die Umwandlung des rothen Phosphors in gewöhnlichen unter dem atmosphärischen Druck auch bei Temperaturen, welche bedeutend über 290° liegen, nur sehr langsam erfolgt : aus einem Gemenge von rothem Phosphor und Phosphortrisulfid (P_2S_3, Siedep. 410 bis 420°) konnte die ganze Menge des Sulfides ohne merkliche Destillation von Phosphor verflüchtigt werden. Er fand ferner die Menge des amorphen Phosphors, welche sich beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Stickgas in gewöhnlichen

(1) Für diesen glasigen Zustand schlägt Le Roux die Bezeichnung „Parafusion" vor. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 775; f. 1866, 195. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 71; Chem. Centr. 1868, 286. — (4) Jahresber. f. 1865, 127.

umwandelt, von dem Drucke des indifferenten Gases unabhängig. Der käufliche amorphe Phosphor wurde zu diesen Versuchen wiederholt mit kochendem Schwefelkohlenstoff erschöpft, bei 200° getrocknet, mit Wasser ausgelaugt, abermals im Kohlensäurestrom getrocknet und nun ein bestimmtes Gewicht desselben in einen mit Kohlensäure gefüllten Ballon eingetragen und in demselben nochmals auf 250° erhitzt. Der Ballon wurde sodann luftleer gemacht, mit trockenem Stickgas gefüllt und nachdem der Druck und die Temperatur bestimmt waren, zugeschmolzen und in einem Bade von Schwefeldampf (447° C.) acht Stunden lang erhitzt. Die Bestimmung des gebildeten gewöhnlichen Phosphors geschah, nachdem der Ballon in warmem Wasser rasch abgekühlt war, durch Oeffnen über Schwefelkohlenstoff und Auflösen in diesem Menstruum. Es ergab sich bei diesen Versuchen, dafs die Menge des gebildeten gewöhnlichen Phosphors ungefähr dieselbe war, mochte der Druck des Stickgases zwischen 0,5 und 0,10 oder 0,9 bis 1 Atmosphäre betragen. Dagegen verminderte sich die Menge desselben, wenn bei gleicher Capacität des Ballons kleinere Mengen des rothen Phosphors angewandt wurden. Von 1,136 des letzteren blieb z. B. nach achtstündigem Erhitzen in einem Ballon von 621 CC. Capacität mehr als der vierte Theil unverändert zurück.

Phosphor.

G. Gustavson (1) hat die Einwirkung des Broms und Jods auf phosphorige Säure untersucht (2). Erhitzt man ein Molecül krystallisirter phosphoriger Säure mit einem Molecül Brom im geschlossenen Rohr auf 100° und unterstützt man die Einwirkung durch öfteres Umschütteln, so werden die anfänglich sichtbaren beiden Schichten, von welchen die untere aus Brom, die obere aus geschmolzener phosphoriger Säure besteht, in kurzer Zeit in der Weise verändert, dafs sich am Boden der Röhre eine dickflüssige

Phosphorige Säure.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XI, 299; J. pr. Chem. CI, 123; Zeitschr. Chem. 1867, 382; Chem. Centr. 1867, 350; Bull. soc. chim. [2] VIII, 29. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1863, 374.

Phosphorige Säure.

Substanz und darüber eine leichtbewegliche Flüssigkeit von der Farbe des Broms ansammelt. Die letztere, aus verdichteter Bromwasserstoffsäure mit Brom bestehend, entweicht beim Oeffnen der Röhre; die dickflüssige Substanz ist Metaphosphorsäure, gebildet nach der Gleichung $PH_3\Theta_3 + Br_2 = PH\Theta_3 + 2 HBr$. Bei Anwendung von drei Mol. Brom auf vier Mol. phosphorige Säure bilden sich bei gleicher Behandlung drei Schichten : eine obere leichtbewegliche und durchsichtige von Bromwasserstoff, eine mittlere trübe und dickflüssige von gewöhnlicher Phosphorsäure und eine untere gelbliche von Dreifach-Bromphosphor, gemengt mit Bromwasserstoff; durch Umschütteln vereinigt sich die obere Schichte mit der unteren, so dafs die Phosphorsäure oben aufschwimmt. Aus dem Mengenverhältnifs der einzelnen Producte ergab sich die Umsetzungsgleichung :

$$4\ PH_3\Theta_3 + 3\ Br_2 = 3\ PH_3\Theta_4 + 3\ HBr + PBr_3.$$

Die Einwirkung des Jods auf phosphorige Säure ist der des Broms nicht ganz analog; bei kleinerem Mengenverhältnifs desselben lassen sich unter den Producten Dreifach-Jodphosphor und Metaphosphorsäure nachweisen. Beträgt das Jod mehr als ein Mol. auf zwei Mol. phosphoriger Säure, so bleibt auch nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade noch unangegriffenes Jod zurück. Bei einem Mol. Jod auf vier Mol. phosphoriger Säure verschwindet das Jod unter Bildung von Phosphorsäure, Zweifach-Jodphosphor und Phosphoniumjodür (PH_4J), welches zum Theil im oberen Raum der Röhre in Würfeln krystallisirt, zum Theil sich in der Flüssigkeit in dendritischen Bildungen, gemengt mit den röthlichen Krystallen des Jodphosphors, abscheidet. Die Umsetzung entspricht der Gleichung $8\ PH_3\Theta_3 + 5\ J = 6\ PH_3\Theta_4 + 2\ HJ + PH_4J + PJ_2$.

O. Ordinaire (1), welcher sich mit demselben Ge-

(1) Compt. rend. LXIV, 363; J. pr. Chem. C, 505; Zeitschr. Chem. 1867, 222.

genstand beschäftigt hat, giebt in einer vorläufigen Notiz an, durch Erhitzen von einem Mol. phosphoriger Säure und zwei Mol. Brom im geschlossenen Rohr neben Bromwasserstoff einen in Nadeln krystallisirten sehr zerfliefslichen, in Aether unlöslichen Körper erhalten zu haben, welchen Er als monobromphosphorige Säure betrachtet. Durch Wasser wird diese Substanz in der Siedehitze unter Bildung einer neuen gallertigen Säure zerlegt. Trockenes Chlorgas soll bei 100° auf phosphorige Säure in analoger Weise einwirken. Das Auftreten von Phosphorsäure beobachtete Ordinaire in beiden Fällen nicht.

Phosphorigs. Salze.

Rammelsberg (1) hat Seine Untersuchungen über die phosphorigsauren Salze zum Abschlufs gebracht und die Resultate in ausführlicherer Fassung und mit theilweiser Berichtigung der früheren Mittheilung (2) veröffentlicht. Durch das Gesammtergebnifs desselben ist die Angabe von Berzelius und Rose, dafs die verschiedenen phosphorigs. Salze verschiedene Mengen von chemisch gebundenem Wasser (oder dessen Elementen) enthalten, gegenüber jener von Wurtz, wonach der Wassergehalt aller trockenen phosphorigs. Salze gleich sein und ein Atom betragen sollte, bestätigt. Gleichwohl hält Rammelsberg es für unzulässig, aus der Existenz der Salze $H\overset{''}{R}P\Theta_3(=H_2\overset{''}{R}_2P_2\Theta_6)$ und $H_4\overset{''}{R}_2P_2\Theta_7$ auf die Existenz zweier verschiedenen phosphorigen Säuren $H_6P_2\Theta_6$ und $H_8P_2\Theta_7$ zu schliefsen, oder aus dem Austritt von Wasserstoff bei dem Erhitzen der krystallisirten Säure und der phosphorigs. Salze zu folgern, dafs dasselbe in ihnen nicht in der Form von Wasser existirt. Er betrachtet vielmehr die Annahme als den Thatsachen am Besten entsprechend, dafs sowohl die krystallisirte phosphorige Säure als die phosphorigs. Salze fertig gebildetes Wasser enthalten, welches fester als in anderen Hydraten gebunden

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 263, 359; CXXXII, 481; im Ausz. Berl. acad. Ber. 1867, 211; J. pr. Chem. CI, 184; Instit. 1867, 359; kurze Notiz in Zeitschr. Chem. 1867, 700. — (2) Jahresber. f. 1866, 115.

Phosphorigs. Salze.

ist und erst bei Temperaturen über 200° austritt, indem seine Elemente an der Zersetzung der Säure Theil nehmen. Als phosphorige Säure bezeichnet Rammelsberg die Gruppe $H_4P_2\Theta_5$, in welcher die vier Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind. Diese vierbasische Säure ist bis jetzt nicht für sich dargestellt, da das krystallisirte Hydrat $H_4P_2\Theta_5$, $H_2\Theta$, bei dem Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt. Die normalen phosphorigs. Salze entsprechen den Hydraten

I.	II.	III.
$H_4P_2\Theta_5$	$H_4P_2\Theta_5$	$H_4P_2\Theta_5$
$H_2\Theta$	$2\ H_2\Theta$	$3\ H_2\Theta$

und ordnen sich nach der Natur der vorhandenen Metalle in die Gruppen

I.			II.	III.
$R'_4P_2\Theta_5$	$R''_2P_2\Theta_5$	$R^{VI}_2P_6\Theta_{15}$	$R''_2P_2\Theta_5$	$R''_2P_2\Theta_5$
$H_2\Theta$	$H_2\Theta$	$3\ H_2\Theta$	$2\ H_2\Theta$	$3\ H_2\Theta$.

Von den auf die einzelnen Salze bezüglichen Resultaten Rammelsberg's führen wir zur Ergänzung des früheren Berichtes noch die folgenden an. *Phosphorigs. Magnesia* wird aus der mit kohlens. Natron nahezu neutralisirten Lösung des Phosphortrichlorids durch schwefels. Magnesia in der Siedehitze als weifser, zuweilen krystallinischer Niederschlag gefällt (in der Kälte erfolgt keine Fällung und der in der Hitze gebildete Niederschlag löst sich in der erkaltenden Flüssigkeit wieder auf); sie wird ferner durch Sättigen der phosphorigen Säure mit kohlens. Magnesia in der Siedehitze erhalten. Der Niederschlag bildet, wenn er in verdünnten Flüssigkeiten entstanden und mit denselben längere Zeit in Berührung geblieben ist, deutliche kleine Krystalle von der Formel $Mg_2H_4P_2\Theta_7 + 12\ H_2\Theta$; im amorphen Znstande, wie er gewöhnlich erhalten wird, ist sein Wassergehalt geringer. An der Luft und über Schwefelsäure verwittern die Krystalle unter Verlust von 7 Mol. Wasser zu dem Salze $Mg_2H_4P_2\Theta_7 + 5\ H_2\Theta$, welches zuweilen schon bei der Fällung entsteht und in diesem Falle über Schwefelsäure noch die Hälfte seines Wassergehaltes verliert. Unter

Phosphorigs. Salze.

nicht näher ermittelten Bedingungen erhielt Rammelsberg ferner zuweilen Salze von der Zusammensetzung $MgHPO_3 + 4 H_2O$ und MgH_3PO_4 mit schwankendem Krystallwassergehalt. Für die *phosphorigs. Ammoniakmagnesia* läfst Derselbe es jetzt dahin gestellt, welcher der beiden Formeln

$$Mg_3(NH_4)_2H_4P_4O_{12} + 16 H_2O$$
$$Mg_3(NH_4)_2H_6P_4O_{14} + 16 H_2O$$

ihre Zusammensetzung entspricht. *Phosphorigs. Nickeloxydul*, $Ni_2H_4P_2O_7 + 6 H_2O$, wird durch Eintragen von kohlens. Salz in die nahezu mit kohlens. Natron neutralisirte wässerige Lösung des Phosphortrichlorids und Erhitzen zum Sieden als grüner Niederschlag gefällt. Es verliert die Hälfte seines Krystallwassers über Schwefelsäure, den Rest bei 250°. Das in gleicher Weise darzustellende *phosphorigs. Kobaltoxydul*, $CoHPO_3 + 2 H_2O$, verliert ebenfalls die Hälfte seines Krystallwassers über Schwefelsäure. *Phosphorigs. Manganoxydul*, $MnHPO_3 + H_2O$, fällt als röthlich-weifser Niederschlag, wenn die Lösung des Phosphortrichlorids mit essigs. Manganoxydul versetzt und mit Ammoniak neutralisirt wird, oder wenn man dieselbe mit kohlens. Manganoxydul nahezu sättigt und kohlens. Natron bis zur Fällung zufügt, ohne die saure Reaction aufzuheben. Ueber Schwefelsäure geht es in das Salz $3 MnHPO_3 + 2 H_2O$ über. *Phosphorigs. Zinkoxyd*, $2 ZnHPO_3 + 5 H_2O$, wird wie das Magnesiasalz dargestellt, mit dem es die Eigenschaft theilt, in der Kälte leichter löslich zu sein als in der Wärme. Es bleibt über Schwefelsäure unverändert, geht bei 100° bis 120° in das Salz $ZnHPO_3 + 2 H_2O$ über und verliert den Rest des Krystallwassers bei 250°. Das wasserfreie Salz, $ZnHPO_3$, wird auch durch Auflösen des gewässerten Salzes in freier Säure und freiwillige Verdunstung erhalten. Für einzelne scheinbar in gleicher Weise dargestellte Präparate fand Rammelsberg eine abweichende (z. B. der Formel $Zn_2H_4P_2O_7 + 3 H_2O$ entsprechende) Zusammensetzung. Das *phosphorigs. Bleioxyd* hat über Schwefelsäure

Phosphorigs. Salze.

getrocknet die Formel $PbHPO_3$; das *phosphorigs. Kupferoxyd*, $CuHPO_3 + 2 H_2O$, wird schon bei 120° theilweise reducirt. Bezüglich des Verhaltens, welches die einzelnen trockenen Salze bei stärkerem Erhitzen zeigen, verweisen wir auf die Abhandlung. Die geringen Mengen von Phosphor, welche in der Regel dabei neben wenig Phosphorwasserstoff frei werden, leitet Rammelsberg jetzt von der Einwirkung des Wasserstoffs auf das zuerst entstandene pyrophosphors. Salz ab; die bei der Abkühlung erfolgende Bräunung von dem Zutritt der Luft und der dadurch veranlafsten Oxydation des Phosphormetalls. — Von sauren phosphorigs. Salzen beschreibt Rammelsberg die folgenden. *Saurer phosphorigs. Baryt.* Löst man das normale Salz in der nöthigen Menge von freier phosphoriger Säure, so liefert die Lösung durch freiwillige Verdunstung strahlig gruppirte weifse seideglänzende Nadeln des *zwei- und einhalbfach-sauren Salzes*, $[2\ BaHPO_3, 3\ H_3PO_3] + 2\ H_2O$. Aus einer Lösung von einem Mol. des normalen Salzes in etwas mehr als zwei Mol. phosphoriger Säure krystallisirt nicht das zweifachs., sondern das *anderthalbfachs. Salz*, $[2\ BaHPO_3, H_3PO_3] + 8\ H_2O$ (1). Es schmilzt in der Hitze und entwickelt bei 250° Phosphorwasserstoff. Das *zweifachs. Salz* krystallisirt aus der wässerigen Lösung der beiden vorhergehenden Salze beim Verdunsten über Schwefelsäure mit einem der Formel $BaH_4P_2O_6 + 2\ H_2O$ entsprechenden Wassergehalt; Ammoniak fällt aus der wässerigen Lösung dieses letzteren nicht ein saures Salz, wie Rose annahm, sondern das normale. *Saures phosphorigs. Zinkoxyd.* Durch Auflösen des neutralen Salzes in phosphoriger Säure erhielt Rammelsberg verschiedene krystallisirte Verbindungen, welche den Formeln $Zn_2H_5P_3O_9 + H_2O$; $Zn_3H_9P_5O_{15} + H_2O$;

(1) Rammelsberg giebt an, dafs sich bei Anwendung von nur zwei Mol. Säure das normale Salz nicht vollständig löst; hiernach ist aber ein Unterschied in den Bedingungen für die Bildung der beiden Salze aus Seinen Angaben nicht ersichtlich.

$Zn_2H_{11}P_5\Theta_{15}$ entsprechen. *Vierdrittelfach phosphorigs. Uranoxyd*, $Ur_3H_3P_2\Theta_9 + 6\,H_2\Theta = H_3(U\Theta)_3P_2\Theta_6 + 6\,H_2\Theta$, wird durch Eintragen von frisch gefälltem Uranoxydammoniak in die wässerige Lösung des Phosphorchlorürs als allmälig entstehender gelber Niederschlag erhalten, der an der Luft zu durchscheinenden harten Stücken eintrocknet. — Die Constitution der Aether der phosphorigen Säure interpretirt Rammelsberg jetzt im Anschlufs an die der sauren Salze durch folgende Formeln :

Phosphorige. Salze.

Phosphorige Säure	Saurer phosphorigs. Baryt
$\left\{\begin{array}{l} H_4P_2\Theta_5 \\ H_2\Theta \end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l} H_2BaP_2\Theta_5 \\ H_2\Theta \end{array}\right.$
Phosphorigs. Aethyl	Aethylphosphorige Säure
$\left\{\begin{array}{l} (C_2H_5)_4P_2\Theta_5 \\ H_2\Theta \end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l} H_2(C_2H_5)_2P_2\Theta_5 \\ H_2\Theta \end{array}\right.$
Phosphorigs. Triäthyl*)	Aethylphosphorigs. Baryt
$\left\{\begin{array}{l} (C_2H_5)_4P_2\Theta_5 \\ (C_2H_5)_2\Theta \end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l} Ba(C_2H_5)_2P_2\Theta_5 \\ H_2\Theta \end{array}\right.$

*) Jahresber. f. 1854, 562.

Am Schlusse Seiner Abhandlung giebt Rammelsberg noch eine Zusammenstellung der Formeln sämmtlicher jetzt bekannten phosphorigs. Salze, auf die wir hiermit verweisen.

Phosphorsäure.

In sogenannter reinster glasiger Phosphorsäure des Handels fand E. Brescius (1) 15,3 pC. Natron. Er bestätigt, dafs die wirklich reine Phosphorsäure nur eine weiche und klebrige Masse liefert.

Nach W. Skey (2) verbindet sich Phosphorsäure sowohl mit Kieselsäure als mit Wolframsäure. Schmilzt man Quarz oder ein Silicat mit kohlens. Alkali unter Zusatz von phosphors. Natron, zersetzt man die Schmelze in der üblichen Weise und wascht man den Kieselsäurerückstand bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaction im Waschwasser aus, so ist in diesem Rückstand noch Phosphorsäure enthalten, welche durch Digestion mit Ammoniak,

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 187. — (2) Chem. News XVI, 187; Zeitschr. Chem. 1868, 90.

Fällen der Lösung mit Magnesiamischung und Behandeln des gallertigen Niederschlages mit Essigsäure (wobei kiesels. Magnesia zurückbleibt) ausgezogen werden kann. Die essigs. Lösung giebt mit Ammoniak einen krystallinischen weifsen, mit einer salpeters. Molybdänsäurelösung einen krystallinischen gelben Niederschlag (1). Bei der analytischen Abscheidung der Kieselsäure aus phosphorsäurehaltigen Silicaten müfste in Folge dieses Verhaltens stets phosphorsäurehaltige Kieselsäure zurückbleiben. Die natürliche Kieselsäure (Quarz, Feuerstein) enthält nach Skey ebenfalls kleine Mengen von Phosphorsäure. — Bezüglich der Wolframsäure giebt Derselbe nur an, dafs diese sich in saurer Lösung mit Phosphorsäure verbinde und dafs die unlösliche Verbindung auch in der Siedehitze farblos bleibe (2).

Pyrophosphorsäure.

J. H. Gladstone (3) hat weitere Beiträge zur Geschichte der Pyrophosphorsäure geliefert. Setzt man zu einer Auflösung von pyrophosphors. Natron Eisenchlorid, so wird der entstehende weifse Niederschlag so lange wieder gelöst, bis auf ein Mol. des pyrophosphors. Salzes, $P_2Na_4\Theta_7$, zwei Aeq. Eisenchlorid, feCl (fe = 18,66), angewandt wurden. Bei weiterem Zusatz wird der Niederschlag bleibend und mit vier Aeq. ist die Fällung vollständig, sie löst sich nur in einem grofsen Ueberschufs von Eisenchlorid wieder auf. Gladstone bestätigt für dieses (bei 100° getrocknete) unlösliche Eisenoxydsalz die von Schwarzenberg (4) gefundene Zusammensetzung und legt demselben die Formel $P_2fe_4\Theta_7 + 3\ H_2\Theta$ bei (= $2\ Fe_2O_3,\ 3\ PO_5 + 9\ HO$); das lösliche Natron-Eisenoxyddoppelsalz liefs sich von dem gleichzeitig gebildeten Chlornatrium durch Dia-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 575. — (2) Vgl. über das Verhalten der Phosphorsäure zu wolframs. Salzen Jahresber. f. 1860, 158. — (3) Chem. Soc. J. [2] V, 435; im Auszug J. pr. Chem. CII, 367; Zeitschr. Chem. 1867, 715; Chem. Centr. 1868, 276; Bull. soc. chim. [2] IX, 205. — (4) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl. III, 213.

Pyrophosphorsäure.

lyse (wobei es gelatinirte) nicht in genügender Weise trennen; aus seiner Bildungsweise erschliefst Gladstone die Formel $P_2Na_2fe_2\Theta_7$ (1). Kupferoxydsalze geben mit pyrophosphors. Natron in gleicher Weise einen im Ueberschufs des Natronsalzes mit tiefblauer Farbe löslichen grünen Niederschlag von der Formel $P_2Cu_4\Theta_7 + 2\ H_2\Theta$; die Reindarstellung des Doppelsalzes gelang hier aber eben so wenig. Das Eisenoxydul-, Zinkoxyd-, Quecksilberoxydul-, Bleioxyd- und Silberoxydsalz sind in überschüssigem pyrophosphors. Natron ebenfalls löslich, das Quecksilberoxyd- und Chromoxydsalz dagegen unlöslich. Die normalen pyrophosphors. Salze der schweren Metalloxyde verändern sich beim Kochen mit Wasser oder neutralen Salzlösungen nicht; sie sind in verdünnten Säuren löslich und werden daher aus der Lösung in pyrophosphors. Natron durch Schwefelsäure zuerst gefällt, durch einen Ueberschufs derselben aber wieder gelöst. Einige derselben (das Eisenoxydul-, Eisenoxyd-, Kupferoxyd- und Zinkoxydsalz, nicht aber das Bleioxyd-, Quecksilberoxydul- und Chromoxydsalz) werden aus dieser möglichst wenig freie Säure enthaltenden Lösung durch Erhitzen zwar mit der ursprünglichen Zusammensetzung, aber mit veränderten Eigenschaften gefällt; sie sind alsdann noch in Ammoniak, aber nicht mehr in pyrophosphors. Natron und eben so wenig in verdünnter Schwefelsäure oder in dem ursprünglich angewandten Metallsalz (Chlorid, Sulfat) löslich. Gladstone betrachtet diese abnormen Salze als allotropische Modificationen, welche für die freie Pyrophosphorsäure und die Salze der Alkalien nicht zu existiren scheinen, da das abnorme Kupfersalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff wieder gewöhnliche Pyrophosphorsäure und das abnorme Eisenoxydsalz durch Zersetzung mit Kalilauge normales Alkalisalz liefert. Das Verhalten des Eisenoxydsalzes kann zur Nachweisung der Pyrophosphorsäure

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 258; ferner Jahresber. f. 1865, 262.

Pyrophosphorsäure. benutzt werden. Man setzt der neutralen oder wenn nöthig mit möglichst wenig verdünnter kalter Schwefelsäure bereiteten Lösung einige Tropfen Eisenchlorid zu, löst den Niederschlag wieder in der kleinsten Menge Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden, wo bei Anwesenheit von Pyrophosphorsäure ein flockiger oder gallertiger weifser Niederschlag entsteht. — In der Existenz der Doppelsalze und der Zusammensetzung des Eisenoxydsalzes sieht Gladstone den Beweis dafür, dafs die Pyrophosphorsäure mit der Formel $P_2H_4\Theta_7$ als vierbasische Säure zu betrachten ist. Er macht ferner darauf aufmerksam, dafs sie nicht blofs durch Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure oder ihrer Salze, sondern auch bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat auf Phosphorsäureanhydrid nach der Gleichung $P_2\Theta_5 + 4\,KH\Theta = P_2K_4\Theta_7 + 2\,H_2\Theta$, und bei der Zersetzung von Phosphoroxychlorid mittelst einer mäfsig concentrirten Kali- oder Ammoniaklösung, wahrscheinlich in zwei Phasen, entsprechend den Gleichungen :

$$\text{I. } 2\,PCl_3\Theta + KH\Theta = KCl + HCl + \left.\begin{matrix}PCl_2\Theta\\PCl_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$\text{II. } \left.\begin{matrix}PCl_2\Theta\\PCl_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 4\,KH\Theta = 4\,KCl + P_2(H\Theta)_4\Theta_3$$

gebildet wird. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf wasserfreies Kali oder auf anderthalb-kohlens. Ammoniak scheint dagegen metaphosphorsaures Salz zu entstehen, nach der Gleichung $PCl_3\Theta + 2\,K_2\Theta = 3\,KCl + PK\Theta_3$.

Phosphoroxychlorid. Menschutkin hatte (1) bei der Einwirkung von Brom auf die von Ihm entdeckte äthylphosphorige Säure das Phosphoroxybromchlorür, $P\Theta Cl_2Br$, erhalten. Wichelhaus (2) hat nun durch die Einwirkung von Chlor das correspondirende Phosphoroxychlorchlorür, $P\Theta Cl_2Cl$, dargestellt und mit dem Phosphoroxychlorid im spec. Gewicht

(1) Jahresber. f. 1866, 187. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 321.

(1,66), Siedepunkt (110⁰) und den übrigen Eigenschaften identisch gefunden. Er schliefst aus dieser synthetischen Bildungsweise, dafs die Constitution des Phosphoroxychlorids und der Phosphorsäure den rationellen Formeln

$$\overset{'''}{P}\begin{cases}\Theta Cl\\Cl\\Cl\end{cases}\qquad\qquad\overset{'''}{P}\begin{cases}\Theta\Theta H\\\Theta H\\\Theta H\end{cases}$$

Phosphoroxychlorid Phosphorsäure

entspricht und die Phosphorsäure demnach als monoxyphosphorige Säure zu betrachten ist. Die Existenz einer di- und trioxyphosphorigen Säure und der correspondirenden Chlorverbindungen ist hiernach wahrscheinlich.

Schwefel.

Die von Müller bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxalsäure erhaltene Modification des Schwefels (1) ist nach F. Sestini (2) nichts anderes als Schwefel in der eigenthümlichen Bläschenform, in welcher er auch bei rascher Verdichtung in der Luft auftritt. Sestini stellte denselben mit den von Müller beschriebenen Eigenschaften (3) durch Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre und Auffangen in kaltem Wasser dar und fand ihn unter dem Mikroscop im frischen Zustande aus weichen durchsichtigen, rundlichen oder verlängerten aneinander gereihten Kügelchen von ungefähr 0,02 MM. Durchmesser bestehend, welche nach etwa 10 Stunden ihre Durchsichtigkeit verloren. Die Masse wurde bei diesem Zeitpunkte brüchig und hinterliefs bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff 28,7 pC. unlöslichen Schwefel, also dieselbe Menge, welche auch die Schwefelblumen enthalten (4). Sestini empfiehlt diesen durch Verdichten der Dämpfe in Wasser dargestellten Schwefel statt der Schwefelblumen zum arzneilichen Gebrauch. — Berthelot (5) macht dagegen, indem Er an

(1) Jahresber. f. 1866, 118. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 195; Chem. Centr. 1867, 785; Zeitschr. Chem. 1867, 380. — (3) Das geringere, von Müller für den weichen Zustand gefundene spec. Gewicht (1,87) betrachtet Sestini als von der Porosität der Masse abhängig. — (4) Jahresber. f. 1858, 81. — (5) Bull. soc. chim. [2] VII, 197; Chem. Centr. 1867, 786.

Schwefel. Seine eigenen Untersuchungen über die Modificationen des Schwefels (1) erinnert, darauf aufmerksam, daſs der im Wasser und der in der Luft (bei Gegenwart von schwefliger Säure) verdichtete Schwefel nur im weichen elastischen Zustand identisch erscheinen, erhärtet aber sich durch den Gehalt an verschiedenartigem unlöslichem Schwefel unterscheiden.

Nach S. de Luca und Ubaldini (2) besteht der bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure in wässeriger Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Pentathionsäure abgeschiedene Schwefel zum Theil aus der unlöslichen Modification, deren Verhältniſs mit der Dauer des Contactes und den anderen Bedingungen des Versuchs variirt. Bei Anwendung von überschüssiger schwefliger Säure ist die unlösliche Modification vorwiegend.

Schweflige Säure. Nach Stas (3) zeigt die schweflige Säure in ihrem Verhalten wesentliche Unterschiede, je nachdem sie bei Abschluſs des Lichtes oder im Lichte (selbst im diffusen) bereitet oder aufbewahrt worden ist. Die im Dunkeln durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohle, Holz oder Metalle, sowie die durch Verbrennen von Schwefel dargestellte Säure und deren wässerige Lösungen erzeugen in neutralen oder schwach sauren, nicht aber in stark angesäuerten Lösungen von schwefels. oder salpeters. Silber einen rein weiſsen Niederschlag von schwefligs. Silber, ohne die Lösung zu färben. Der Niederschlag bleibt im Dunkeln weiſs, geht aber im Licht bei Ueberschuſs von schwefliger Säure in ein Gemenge von schwefels. und metallischem Silber über. Solche Säure verwandelt ferner das chlor-, brom- und jodsaure Silber in Chlor-, Brom und Jodmetall, ohne Ausscheidung von Silber und ohne Bildung von Schwefelsilber.

(1) Jahresber. f. 1857, 109; f. 1858, 77 ff. — (2) Compt. rend. LXIV, 1200; Instit. 1867, 185; Bull. soc. chim. [2] VIII, 318; Dingl. pol. J. CLXXXV, 392; Zeitschr. Chem. 1867, 476; Phil. Mag. [4] XXXIV, 221. — (3) In der S. 15 angeführten Schrift, 64.

Schweflige Säure, die dem Licht ausgesetzt war und in geringerem Grade auch solche, die durch Erhitzen von Mangansuperoxyd und Schwefel oder von Schwefel mit Schwefelsäure dargestellt ist, erzeugt in neutralen und in sauren Lösungen von salpeters. oder schwefels. Silber einen grauen Niederschlag, indem sich zugleich die überstehende Flüssigkeit gelb bis schwarz färbt und schliefslich Schwefelsilber absetzt. Chlors., broms. und jods. Silber werden durch diese Modification der Säure auch bei vollständigem Abschlufs des Lichtes in Gemenge von Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Schwefelsilber verwandelt.

Schwefelsäure. Verhalten einiger schwefels. Salze beim Glühen.

Boussingault (1) hat gezeigt, dafs die schwefels. Salze der alkalischen Erden, der Magnesia und des Bleioxyds (2) in der Weifsglühhitze mit Leichtigkeit zersetzt werden. Bei Anwendung von 0,5 bis 2 Grm. reichte ¼stündiges Erhitzen über dem Bunsen'schen Gasgebläse oder dem wirksameren Schlösing'schen Apparate (3) hin, um die Schwefelsäure vollkommen auszutreiben. Der Strontian und Baryt wurden bei diesen hohen Temperaturen theilweise verflüchtigt, ob als Oxyde oder — nach vorhergegangener Reduction durch die Feuerungsgase, welche den Platintiegel durchdrangen — als Metalle, läfst Boussingault dahingestellt (das Platin war bei dem Glühen des schwefels. Baryts stark angegriffen). Im offenen Tiegel erfolgte diese Verflüchtigung noch leichter : 0,237 Grm. schwefels. Baryt hinterliefsen nach 35 Minuten langem Erhitzen nur zwei Milligr.; bei einem anderen Versuch 0,252 Grm. schwefels Salz, nach 30 Minuten langer Einwirkung von Eisenschmelzhitze sechs Milligrm. Rückstand, aus reinem

(1) Compt. rend. LXIV, 1159; Instit. 1867, 185; Ann. ch. phys. [4] XII, 419; Bull. soc. chim. [2] VIII, 259; N. Arch. ph. nat. XXIX, 312; J. pharm. [4] VII, 112; J. pr. Chem. CII, 90. — (2) Bezüglich des schwefels. Bleioxyds vgl. die älteren Beobachtungen von Erdmann und Marchand J. pr. Chem. XXXI, 397; LXII, 381. — (3) Jahresber. f. 1865, 752.

Schwefelsäure. Verhalten einiger schwefels. Salze beim Glühen.

Baryt bestehend. Auch die schwefels. Alkalien, deren bekannte Flüchtigkeit Boussingault bestätigt, werden über dem Schlösing'schen Gasofen theilweise zersetzt, da bei unvollständiger Verflüchtigung der Rückstand freies Alkali enthält. Schwefels. Thalliumoxydul wurde im offenen Platintiegel bei Anwendung von 0,321 Grm. durch 20 Minuten langes Erhitzen über dem Gasgebläse vollständig verflüchtigt. — Schwefels. Strontian wird nach M. Darmstadt (1) auch bei niedrigeren Temperaturen in geringerem Grade zersetzt. Das durch Fällung dargestellte, reine und vorläufig über der Gaslampe bis zum Constantbleiben des Gewichtes erhitzte Präparat verlor bei anhaltendem (10 stündigem) Glühen im Windofen bis zu 7 pC., und nach 6 stündigem Erhitzen über einer Gaslampe mit sechs Brennern etwa 0,3 pC. Der Rückstand war im ersten Falle porös, gefrittet oder theilweise geschmolzen, und reagirte alkalisch, enthielt aber kein Schwefelstrontium.

Uebersättigte Lösungen der isomorphen schwefels. Salze.

Lecoq de Boisbaudran (2) hat im Verfolg Seiner im Jahresber. f. 1866, S. 68 erwähnten Studien das Verhalten der übersättigten Lösungen der isomorphen Sulfate gegen die krystallisirten schwefels. Salze von verschiedenem Wassergehalt untersucht. Seine Beobachtungen, welche sich auf die schwefels. Salze des Kupfers, Kobalts, Nickels, Eisens, Zinks und der Magnesia beziehen, ergaben das Resultat, dafs die übersättigten Lösungen dieser Salze bei successiver Berührung mit Krystallen der verschiedenen isomorphen Sulfate Krystallisationen bilden, welche mit dem berührenden Krystall in Form und Wassergehalt übereinstimmen (auch wenn die Temperatur der Lösung sehr von derjenigen abweicht, die für die Bildung solcher Krystalle sonst erforderlich ist) und in welche sich auch die vorher schon gebildeten verschiedenartigen Krystalle umwandeln. Eine übersättigte Lösung von schwefels. Kupferoxyd giebt

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 376. — (2) Compt. rend. LXV, 1249; Bull. soc. chim. [2] VIII, 3.

Uebersättigte Lösungen der isomorphen schwefels. Salze.

z. B. bei 15 bis 20° 1) wenn sie mit einem Bruchstück eines trüben Krystalls von schwefels. Nickeloxydul (aus NiO, SO_3 + 6 HO bestehend) berührt wird, quadratische Prismen und Octaëder, die die Zusammensetzung CuO, SO_3 + 6 HO haben, sich aber schon in der Flüssigkeit mit Leichtigkeit verändern; hierauf 2) in Berührung mit einem gewöhnlichen Krystall von schwefels. Eisenoxydul monoklinometrische Krystalle von der Formel CuO, SO_3 + 7 HO, welche die vorher gebildeten quadratischen zum Verschwinden bringen, sich aber ebenfalls freiwillig leicht zersetzen; 3) die normalen triklinometrischen Krystalle (CuO, SO_3 + 5 HO), welche die beiden vorhergehenden Formen absorbiren. Aehnlich verhalten sich die übersättigten Lösungen der übrigen Salze. Die verschiedenen Typen

RO, SO_3 + 5 HO	RO, SO_3 + 6 HO	RO, SO_3 + 7 HO	RO, SO_3 + 7 HO
mit triklinometrischer	quadratischer	rhombischer	monoklinometrischer Krystallform

zeigen bei den genannten Salzen sehr verschiedene Beständigkeit; Lecoq de Boisbaudran konnte jedes derselben nur in drei Formen krystallisirt erhalten, die Salze

CuO, SO_3 + 7 HO rhombisch kryst.,	CoO, SO_3 + 5 HO triklinometrisch kryst.
FeO, SO_3 + 6 HO quadratisch „	NiO, SO_3 + 5 HO „ „
	MgO, SO_3 + 5 HO „ „
	ZnO, SO_3 + 5 HO „ „

liefsen sich nicht darstellen.

In einer zweiten Mittheilung (1) bespricht der genannte Forscher eingehend die Erscheinungen, welche in Lösungen eintreten, die gleichzeitig mehrere der angeführten schwefels. Salze in wechselnden Mengen enthalten. Aus Seinen Beobachtungen zieht Er den Schlufs, dafs in solchen Mischungen zweier Salze jedes einzelne seine eigenthümliche Krystallisationstendenz bewahrt. Ist die Menge des einen Salzes in der Lösung überwiegend, so bestimmt dasselbe die Krystallform des sich ausscheidenden Salzgemenges; sind die beiden Salze nicht in sehr verschiedenen Mengen

(1) Compt. rend. LXV, 111; Bull. soc. chim. [2] VIII, 65.

vorhanden, so entsteht die für jedes derselben beständigste und characteristische Form mit gleicher Leichtigkeit, so dafs durch gleichzeitige Berührung der Lösung mit Krystallen von verschiedenem Typus verschiedene Krystallisationen angeregt werden können. Bezüglich der einzelnen von Lecoq de Boisbaudran über die verschiedenen Salzlösungen gemachten Angaben müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Derselbe hofft, dafs sich auf Grund dieser Thatsachen ein Verfahren zur qualitativen Analyse krystallisirter Salzgemenge (über Krystallwassergehalt und Krystallform der einzelnen Salze Aufschlufs gebend) werde ausbilden lassen, indem man die Wirkung des Gemenges auf verschiedene übersättigte Lösungen untersuche.

Schwefelwasserstoff.

R. Böttger (1) machte Mittheilung über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf trockene Metallverbindungen. Läfst man das gewaschene feuchte Gas aus einer Glasröhre von einer Linie Durchmesser auf die trockene Substanz strömen, so verhält sich diese entweder indifferent (Kobaltsuperoxyd, Mangansuperoxydhydrat, chroms. Thalliumoxydul, -Bleioxyd, chlors. Thalliumoxydul), oder sie wird unter mäfsiger Erhitzung und Bildung von Schwefelmetall zersetzt (Baryumsuperoxyd, Kupfersuperoxyd, Silberoxyd), oder sie entzündet das Gas augenblicklich (wasserfreies Mangan-, Blei-, Silbersuperoxyd, einige chlorigs., chlors. und jods. Salze, chroms. Kupferoxyd und -Wismuthoxyd, broms. Silberoxyd und Quecksilberoxydul). Andere, z. B. knalls. Silber, Acetylensilber, Jodstickstoff und mit Platinschwarz imprägnirte Schiefsbaumwolle explodiren in Berührung mit dem Gas mehr oder weniger heftig, ohne dasselbe zu entzünden. Acetylensilber-Ammoniak erglüht ohne Explosion und ohne Entzündung des Gases.

Lepage (2) empfiehlt statt des Schwefelwasserstoff-

(1) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. 1866/1867, S. 61; J. pr. Chem. CIII, 308. — (2) J. pharm. [4] V, 256; J. pr. Chem. CIII, 320; N. Rep. Pharm. XVI, 759; Chem. News XV, 218.

wassers mit Schwefelwasserstoff gesättigtes verdünntes Glycerin (gleiche Theile Glycerin und Wasser) anzuwenden. Eine solche Lösung enthält weniger Schwefelwasserstoff als die wässerige (im Verhältnifs 6 : 10), soll aber sehr haltbar sein.

Kohlenoxysulfid.

C. Than (1) hat das bis jetzt nicht bekannte Carboxylsulfid oder Kohlenoxysulfid, COS, dargestellt und über dessen Bildungsweise und Eigenschaften vorläufige Mittheilung gemacht. Es entsteht beim Durchleiten von Kohlenoxyd mit überschüssigem Schwefeldampf durch eine rothglühende Porcellanröhre, bleibt aber auf diesem Wege erhalten immer mit vielem Kohlenoxyd gemischt; in reinerem Zustand wird es durch Zersetzung des Schwefelcyankaliums mit mäfsig verdünnten Säuren gewonnen. Man trägt in eine erkaltete Mischung von 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser so viel Schwefelcyankalium ein, dafs die Masse noch flüssig bleibt, und leitet das Gas, dessen sogleich beginnende Entwickelung man durch Abkühlung der Mischung mäfsigt oder durch Erwärmung unterstützt, zur Abscheidung von Spuren von Blausäure, Ameisensäure und Schwefelkohlenstoff, sowie von Wasserdampf durch drei U förmige Röhren, von welchen die erste Baumwolle mit feuchtem Quecksilberoxyd eingerieben, die zweite fein zerschnittenen nicht vulkanisirten Caoutchouc (2) und die dritte Chlorcalcium enthält, über Quecksilber. Die Bildung des Kohlenoxysulfids aus Schwefelcyanwasserstoff erfolgt, analog jener der Kohlensäure aus Cyansäure, nach der Gleichung $\mathrm{CSHN + H_2O = NH_3 + CSO}$, welche aber nur für einen Bruchtheil der Mischung gültig ist, da, wie bekannt, ein grofser Theil des Schwefelcyanwasserstoffs gleichzeitig zu Ueberschwefelcyanwasserstoff und Blausäure zersetzt wird.

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 236; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 54; Chem. Centr. 1868, 417; Bull. soc. chim. [2] IX, 216; N. Arch. ph. nat. XXXI, 160; Chem. News XVII, 268; Sill. Am. J. [2] XLV, 251. — (2) Than fand den Caoutchouc zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs vorzüglich geeignet.

Kohlenoxysulfid. — Das Kohlenoxysulfid ist gasförmig, vom spec. Gewicht 2,1046 (berechn. Dichte 2,0833) und läfst sich dieser bedeutenden Schwere wegen aus einem Gefäfse in ein anderes übergiefsen. Es besitzt einen aromatischen, an Harze und entfernt an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch und eine schwächer saure Reaction als Kohlensäure. In schwacher Rothglühhitze zerfällt es theilweise zu Kohlenoxyd und Schwefeldampf; durch einen galvanisch zum Glühen erhitzten feinen Platindraht kann es in einer Glasröhre allmälig vollständig zerlegt werden, wobei es ein gleiches Volum Kohlenoxyd hinterläfst. An der Luft ist es schon durch Funken entzündlich und verbrennt mit wenig leuchtender blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure; mit dem anderthalbfachen Volum Sauerstoff bildet es ein explosives, mit glänzender bläulich-weifser Flamme verbrennendes Gemisch. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Gas weder von Chlor noch von rauchender Salpetersäure angegriffen, mit zwei bis drei Vol. Stickoxyd bildet es kein explosives Gemenge. Wasser löst davon etwa sein gleiches Volum und erhält dadurch einen zuerst süfslichen, dann prickelnden süfslichen Geschmak. Von Kalilauge wird es eben so vollständig wie Kohlensäure aber langsamer absorbirt, und zwar, soferne die geruchlose Lösung die Reactionen der Schwefelmetalle zeigt und mit Säuren Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entwickelt, wahrscheinlich unter der durch die Gleichung $\text{ƟƟS} + 4\,\text{KHƟ} = K_2\text{ƟƟ}_3 + K_2S + 2\,H_2\text{Ɵ}$ ausgedrückten Umsetzung. Ammoniak verhält sich eben so; auch Baryt- und Kalkwasser absorbiren es unter Abscheidung von kohlens. Salz und Bildung von Schwefelmetall. Neutrale oder saure Lösungen von Blei-, Kupfer-, Cadmium- und Silbersalzen werden durch das Gas nicht gefällt; mit überschüssigem Ammoniak versetzt geben sie aber die characteristischen Niederschläge der Schwefelmetalle. Quecksilber wird von dem trockenen Gase in der Kälte nicht verändert; in der Siedehitze überzieht es sich in demselben langsam mit einem Anflug von

Schwefelquecksilber; das feuchte Gas erfährt diese Zersetzung durch Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Natrium bedeckt sich in Kohlenoxysulfid mit einer weifsen leicht schmelzbaren Rinde; in schwacher Rothglühhitze entzündet es sich im Gase und verbrennt unter blendender Lichtentwickelung zu einer schwarzen, aus Kohle, Schwefelnatrium und kohlens. Natron (ohne eine Spur von Cyannatrium) bestehenden Masse. Fein zertheiltes Kupfer, Silber und Eisen zerlegen das Gas ebenfalls ohne Ausscheidung von freiem Schwefel. Erhitzt man Quecksilberäthyl in einem Strom des Gases zum Sieden, so wird unter heftiger Einwirkung Quecksilber abgeschieden und eine gelbliche Flüssigkeit von Zwiebelgeruch (vielleicht thiopropions. Aethyl) gebildet. — Than glaubt, dafs das Kohlenoxysulfid in tellurischen Wässern und in den schwefelhaltigen Gasen der Vulkane vorkommt. Insbesondere ist dasselbe nach Seiner Annahme in der Thermalquelle zu Harkány im Baranyaer Komitat, sowie in der kalten Schwefelquelle zu Parád enthalten, deren Wasser im frischen Zustand denselben aromatischen Geruch besitzt, welcher erst einige Stunden nach dem Ausflufs des Wassers in den des Schwefelwasserstoffs übergeht.

Kohlenoxysulfid.

Nach O. Loew (1) ist die Reduction des Kohlensulfids mit Natrium nicht der einzige Weg zur Erlangung der niedrigeren Sulfide des Kohlenstoffs (2); sie entstehen auch bei der Einwirkung des Fünffach-Schwefelphosphors auf viele organische Substanzen. Erhitzt man Essigsäure mit 1 bis 2 Mol. Phosphorsulfid in einer Retorte mit aufsteigendem Kühlrohr längere Zeit im Oelbade auf 140° und destillirt man hierauf die gebildete Thiacetsäure ab, so bleibt ein zäher rother Rückstand, der nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge ein Gemenge verschiedener Sulfide darstellt. Schwefelkohlenstoff nimmt aus dem

Kohlensesquisulfid.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 20; Bull. soc. chim. [2] VIII, 90. — (2) Jahresber. f. 1865, 140; f. 1866, 119.

getrockneten zerriebenen Product bei der Digestion in geschlossenen Röhren (bei 120°) Wasserstoffkohlensesquisulfid, $H_2C_2S_3$, auf und hinterläfst dasselbe nach dem Verdunsten in nicht ganz reinem Zustande. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Antheil hat annähernd die Formel C_4S. Er zerfällt, für sich erhitzt, unter Abscheidung von Kohle und Verdampfen von Schwefel, ist in erwärmter concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich und wird durch erwärmte Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen.

Schwefelkohlenstoff-Hydrat.

E. Duclaux (1) hat die Existenz des schon von Berthelot (2) beobachteten Schwefelkohlenstoffhydrats bestätigt. Es bildet sich, wenn feuchter Schwefelkohlenstoff durch rasche Verdunstung stark abgekühlt wird, in weifsen krystallinischen Schuppen von der Formel $2(CS_2) + H_2O$ und zerfällt schon bei etwa — 3°. Es ist daher eben so leicht entzündlich wie flüssiger Schwefelkohlenstoff.

Chlor. Unterchlorigs. Salze.

A. Riche (3) hat die Thatsache, dafs die Lösungen der Bleichsalze, und zwar sowohl die durch Einwirkung von Chlor auf alkalische Lösungen erhaltenen als die reinen unterchlorigs. Alkalien, im Sonnenlicht unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung chlorigs. Salze zersetzt werden (4), durch eine Reihe von Versuchen bestätigt.

Einwirkung des Chlorschwefels auf Metalle.

Chevrier (5) hat weitere Mittheilung über Chlorschwefel gemacht. Trägt man in 3 Mol. Halbchlorschwefel (202,5 Th.) nach und nach 1 Atom feingepulvertes Antimon (128 Th.) ein, so wird dieses unter heftiger Einwirkung

(1) Compt. rend. LXIV, 1099; Instit. 1867, 180; Bull. soc. chim. [2] VIII, 258; J. pr. Chem. CII, 183; Dingl. pol. J. CLXXXV, 318; Zeitschr. Chem. 1867, 476, — (2) Jahresber. f. 1856, 293. — (3) Compt. rend. LXV, 580; Bull. soc. chim. [2] IX, 157; J. pharm. [4] VI, 354; Zeitschr. Chem. 1868, 90; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 59. — (4) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl. II, 208; Jahresber. f. 1855, 789. Vgl. auch Bemerkungen von Fordos und Gélis, Compt. rend. LXV, 648; J. pharm. [4] VI, 358. — (5) Compt. rend. LXIV, 302; Instit. 1867, 76; Bull. soc. chim. [2] VIII, 166; Zeitschr. Chem. 1867, 189; Chem. Centr. 1868, 46.

gelöst, worauf die Flüssigkeit bei dem Erkalten zu einem Gemenge von Antimonchlorür und theils prismatisch, theils rhombisch krystallisirtem Schwefel erstarrt (die rhombischen Octaëder bilden sich zuletzt und in kleiner Menge). Die Umsetzung entspricht wie bei dem Arsen der Gleichung $Sb + 3 SCl = SbCl_3 + 3 S$ (1). Chevrier versuchte ferner wie Carius (2) und mit demselben negativen Erfolg, aus dem braunen Chlorschwefel durch Destillation unter niederem Druck Producte von constantem Siedepunkt zu erhalten. Eben so wenig gelang Ihm die Darstellung bestimmter Verbindungen des Halbchlorschwefels mit Brom und Jod, welche sich beide mit Leichtigkeit in demselben lösen. Er betrachtet den Halbchlorschwefel daher ebenfalls als das dem Chlorthionyl analoge Chlorosulfid $SSCl_2$. Den Siedepunkt desselben fand Chevrier nicht bei 138 oder 139°, sondern (unter einem Druck von 758 MM.) bei 136° liegend. — Auch E. Baudrimont (3) hat Wöhler's Beobachtungen bezüglich der Einwirkung von Chlorschwefel auf Zinn, Antimon und Arsen und deren Sulfide bestätigt. Nach Baudrimont wird der Chlorschwefel nur durch diejenigen Metalle zerlegt, deren Chloride flüchtig sind, und zwar um so leichter, je flüchtiger das gebildete Chlorid ist. Blattaluminium bewirkt in gelinder Wärme stürmische Zersetzung und liefert eine bräunliche Flüssigkeit, aus welcher sich Krystalle (vielleicht eine Verbindung von Chlorschwefel und Chloraluminium) abscheiden. Quecksilber und Schwefelquecksilber sowie Zink und reducirtes Eisen werden nur langsam und in der Wärme angegriffen, Magnesium und Natrium aber selbst durch kochenden Chlorschwefel nicht verändert.

Einwirkung des Chlorschwefels auf Metalle.

Zur Darstellung von absolut reinem Jod fand Stas (4)

Jod.

(1) Vgl. Wöhler, Jahresber. f. 1850, 275. — (2) Jahresber. f. 1858, 98; Ann. Ch. Pharm. CVI, 323. — (3) Compt. rend. LXIV, 368; J. pr. Chem. CI, 46; Zeitschr. Chem. 1867, 189; Chem. Centr. 1868, 46. — (4) In der S. 15 angeführten Schrift, 137; Zeitschr. anal. Chem. VI, 419; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 300.

Jod. nur die Ausscheidung dieses Metalloïdes aus seiner Lösung in Jodkalium durch Zusatz von Wasser oder die Zersetzung des in Wasser suspendirten Jodstickstoffs geeignet. Er verfuhr hierbei in folgender Weise. Eine Lösung von Jodkalium in dem gleichen Gewicht Wasser wurde mit käuflichem Jod gesättigt (hierzu waren auf 1 Th. Jodkalium etwa 4 Th. Jod erforderlich), die Flüssigkeit bis zum Beginn einer bleibenden Fällung mit Wasser verdünnt, nach der Klärung abgegossen und nun unter Schütteln mit $^{3}/_{4}$ derjenigen Wassermenge versetzt, welche nach einem vorläufigen Versuch erforderlich gewesen wäre, um alles auf diese Weise abscheidbare Jod zu fällen. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Decantation gewaschen, mit Wasser destillirt und nach dem Abtropfen über öfter erneuertem salpeters. Kalk getrocknet (alle anderen Trocknungsmittel verunreinigen das Jod wieder). Zur Beseitigung der letzten Reste von Wasser und des etwa vorhandenen Jodwasserstoffs wurde es schliefslich zweimal mit je 5 pC. fein gepulverten reinen Baryts destillirt. — Zur Zersetzung des Jodstickstoffs ging Stas von der Beobachtung aus, dafs dieser Körper sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam zerlegt (250 Grm. in 4 bis 6 Wochen), rascher unter Aufbrausen zwischen 50 und 60°, mit stürmischer Heftigkeit bei 70 bis 80° und mit Detonation bei 100°. Der durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Jod dargestellte Jodstickstoff wurde mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen (durch welche er bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird), in einem ausgezogenen Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen des Ammoniaks mit kaltem Wasser übergossen und, wenn die schwarze Farbe des Niederschlags sich in eine bräunliche verwandelt und das Waschwasser sich gelb bis orangebraun gefärbt hatte, in einem geräumigen Ballon in dem zehnfachen Gewicht Wasser vertheilt. Diese Mischung wurde nun im Wasserbade langsam auf 60 bis 65° erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung des Aufbrausens

Jod.

erhalten, hierauf aber, um jede Spur von unzersetztem Jodstickstoff zu beseitigen, einige Zeit auf 100° erhitzt (die Producte der Zerlegung sind aufser gasförmig entweichendem Stickstoff : Jod, eine Lösung von Jod in Jodammonium und ein weifses, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht lösliches explosives Ammoniaksalz, nach Stas' Vermuthung jods. Ammoniak). Der Brei wurde auf einen ausgezogenen Trichter gegossen, mit Wasser ausgewaschen und dann mit Wasser destillirt (wobei das weifse Salz in der Retorte zurückbleibt) und das abgetropfte Jod nach dem Trocknen über salpeters. Kalk wie oben angegeben mit Baryt destillirt. Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Jod abgeschieden hatte, lieferte bei schwachem Kochen noch eine kleine Menge reines Jod und hinterliefs eine Lösung von Jodammonium, die durch Erhitzen im Kohlensäurestrom farblos (aber wohl nicht frei von dem erwähnten weifsen Salz) erhalten wurde. — Das so gereinigte Jod, von welchem die Ausbeute nach dem letzteren Verfahren beträchtlich geringer ist als diejenige, welche der Zersetzungsgleichung $4 NHJ_2 = NH_4J + J_7 + N_3$ entsprechen würde, ist im geschmolzenen und erstarrten Zustande rein schwarz, giebt an der Luft keine sichtbaren Dämpfe aus, schmilzt zwischen 113 und 115° und siedet noch nicht bei 200°. Sein gesättigter Dampf ist bis zu den höchsten in Glasgefäfsen erreichbaren Temperaturen intensiv blau, der ungesättigte roth bis schwarzviolettroth.

Es liegen bereits mehrfache Angaben darüber vor, dafs die Gegenwart mancher organischen Substanzen die Nachweisung des Jods hindert (1). Hlasiwetz (2) hat nun diese Eigenschaft an dem Resorcin, Orcin und Phloroglucin in einem auffallenden Grade constatirt. Die wäs-

(1) Jahresber. f. 1854, 480; f. 1864, 667; f. 1866, 187, 750. — (2) Wien. acad. Anz. 1867, 181; J. pr. Chem. CI, 315; Zeitschr. Chem. 1867, 444; Chem. Centr. 1867, 425; Zeitschr. anal. Chem. VI, 447; Instit. 1867, 384.

serigen Lösungen dieser Substanzen nehmen Jod ohne Färbung und ohne merkliche Bildung von Jodwasserstoff in reichlicher aber bestimmter Menge auf und entziehen es seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff, wenn sie mit derselben geschüttelt werden. In diesen wässerigen Lösungen ist das Jod weder durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar, noch durch Kochen daraus zu verflüchtigen. Die lose Verbindung, in welche es demnach eingegangen sein mufs, zerfällt aber schon bei dem Eindampfen im Vacuum wieder, indem die organische Substanz unverändert krystallisirt und das Jod sublimirt.

Jodsäure

Die aus jodsaurem Baryt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellte Jodsäure enthält nach Stas (1) stets kleine Mengen von Baryt als schwefels. Salz in Lösung und läfst sich von dieser Verunreinigung nicht befreien. Vollkommen reine Säure erhielt Stas durch Oxydation von reinem Jod mit rauchender Salpetersäure in einer Retorte von unangreifbarem Glase (vgl. den Bericht über technische Chemie), Verdampfen zur Trockne, Wiederauflösen des gelblichen Rückstandes in Wasser, abermaliges Eindampfen und längeres Erhitzen der festen weifsen Säure auf 200°, bis sie in Anhydrid verwandelt und mit dem Wasser auch alle Salpetersäure verflüchtigt war. Die Ausbeute betrug nicht den vierten Theil des angewandten Jods. Nimmt man die Oxydation in einer Retorte von gewöhnlichem Glase vor, so wird die Säure durch Spuren von Natron und Kalk verunreinigt.

Ueberjodsäure.

Mehrere Forscher haben im verwichenen Jahre die überjods. Salze zur Feststellung der bis jetzt zweifelhaften Basicität der Ueberjodsäure einer neuen Untersuchung unterworfen, ohne jedoch zu einem entscheidenden Resultate zu gelangen. C. G. Lautsch (2) fand, wie Lan-

(1) In der S. 15 angeführten Schrift, S. 116. — (2) J. pr. Chem. C, 65; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 414; Chem. Centr. 1867, 682; Bull. soc. chim. [2] VIII, 30.

Ueberjodsäure.

glois (1), den Schmelzpunkt der reinen krystallisirten Ueberjodsäure (2), $JO_7, 5HO = JH_5\Theta_6$, bei 130°, und die Temperatur, bei welcher sie ihren Wassergehalt nebst Sauerstoff verliert und in Jodsäureanhydrid übergeht, zwischen 200 und 210° liegend. Nach Ihm verwittert aber die reine Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch an der Luft. Die überjods. Salze erhielt Lautsch z. Th. durch Sättigung der Säure mit kohlens. Salz, z. Th. durch Doppelzersetzung mit dem in salpetersäurehaltigem Wasser gelösten zweibasischen überjods. Natron (dieses war nach Langlois' Verfahren dargestellt), z. Th. auch durch Digestion der Lösung des Metallsalzes mit dem festen überjods. Natron. Er bestätigt für das in Wasser fast unlösliche zweibasische überjods. Natron die von Magnus und Ammermüller gegebene Formel $2NaO, JO_7 + 3HO$; für das etwas leichter und mit saurer Reaction lösliche einbasische dagegen die Formel von Langlois, $NaO, JO_7 + 4HO$ (der zwischen 140 und 150° entweichende Wassergehalt betrug 14,5 pC.; über das Trocknen des Salzes ist Nichts angegeben), und für das einbasische Kalisalz, dessen Lösung ebenfalls sauer reagirt, die Formel KO, JO_7. Von Silbersalzen erhielt Lautsch aufser den von Magnus und Ammermüller beschriebenen noch die folgenden. *Fünfthalb-basisches überjods. Silber*, $5AgO, 2JO_7 = Ag_{10}J_4\Theta_{19}$, entsteht, wenn das zweibasische Natronsalz mit einer Lösung von salpeters. Silber übergossen wird, als brauner, beim Erwärmen fast schwarz werdender pulveriger Niederschlag, wobei die Flüssigkeit stark saure

(1) Jahresber. f. 1852, 346, woselbst auch die Literatur der früheren Untersuchungen angegeben ist. — (2) Bezüglich der Darstellung der Ueberjodsäure aus dem Bleisalz nach Bengieser's Verfahren (L. Gmelin's Handbuch 4. Aufl. I, 685) fand Lautsch, dafs nur das ganz frisch gefällte und noch weifse, amorphe, feuchte Salz gut von verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird; das krystallinisch und gelblichweifs gewordene dagegen erst bei dem Erhitzen und unter theilweiser Zersetzung der Ueberjodsäure.

Ueberjodsäure.

sowohl über Schwefelsäure als bei 100° verlieren und bei stärkerem Erhitzen ein Gemenge von Jodkalium und Kali hinterlassen. Eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Ueberjodsäure liefert durch Verdampfen monoklinometrische oder rhomboëdrische Krystalle eines Salzes von der Formel $(NH_4)_4J_2\Theta_9 + 3H_2\Theta$. Sie verlieren bei 100° ihr Krystallwasser, später Ammoniak und detoniren gegen 200° mit Heftigkeit. *Ueberjods. Baryt*, $Ba_2J_2\Theta_9 + 7H_2\Theta$, wird bei dem Vermischen concentrirter Auflösungen eines überschüssigen Alkali's und eines Barytsalzes als krystallinischer, in Wasser sehr wenig, leicht aber in Salpetersäure löslicher Niederschlag gefällt. Er giebt 4 Mol. Krystallwasser unter 200°, den Rest bei 300° ab und hinterläfst, bei Luftabschlufs stärker erhitzt, einen gelblichen Rückstand des Salzes $Ba_5J_2\Theta_{12}$ (1), in einem bedeckten Platintiegel dagegen eine geschmolzene, aus Jodkalium, Baryt, überjods. und kohlens. Baryt bestehende Masse. Enthält die Lösung bei der Fällung des Barytsalzes freie Salpetersäure, so scheidet sich aus der heifsen Flüssigkeit das wasserfreie Salz, $Ba_2J_2\Theta_9$, aus. Versetzt man eine Lösung von Ueberjodsäure mit einer zur Sättigung ungenügenden Menge von Barytwasser, so hat der entstehende Niederschlag die Zusammensetzung $Ba_2J_2\Theta_9 + 5H_2\Theta$. Ein Salz von der Formel $BaJ_2\Theta_8$ konnte Rammelsberg nicht erhalten.

Rammelsberg ordnet die überjods. Salze, die durch die Mannigfaltigkeit ihrer Sättigungsstufen so wesentlich von den überchlors. und übermangans. abweichen, in drei den Typen

$R'J\Theta_4$	$R'_4J_2\Theta_9$	$R'_5J\Theta_6$
	$R''_2J_2\Theta_9$	$R''_5J_2\Theta_{12}$

entsprechende Reihen. Er macht darauf aufmerksam, dafs kein überjods. Salz neutrale Reaction zeigt, und dafs, da auch alle anderen Anhaltspunkte fehlen, um zu beurtheilen, welche dieser Salzreihen als die normale zu betrachten ist,

(1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl. II, 155.

die Kenntnifs der wahren Basicität der Ueberjodsäure sich nur aus einer umfassenderen Kenntnifs ihrer Salze, insbesondere jener der mehrwerthigen Metalle, ergeben kann. Lautsch hält es für wahrscheinlich, dafs die Ueberjodsäure, wie Langlois angenommen hatte, fünfbasisch ist, und erwartet eine sichere Entscheidung von der Darstellung neutraler und saurer Aether und der Einführung organischer Säureradicale. Fernlunds endlich scheint aus der von Ihm gefundenen Zusammensetzung der Silbersalze zu schliefsen, dafs die Ueberjodsäure nicht fünf-, sondern dreibasisch ist. — Zur Erleichterung des Ueberblicks stellen wir im Folgenden die Formeln aller bis jetzt beschriebenen überjods. Salze zusammen. Der Gehalt an Wasserstoff ist, mit Ausnahme der Formeln von Fernlunds, in denselben wegen der darüber schwebenden Ungewifsheit als Wasser aufgeführt, und so weit darüber Angaben vorliegen, die Temperatur beigesetzt, bei welcher Wasser austritt.

Ueberjodsäure.

	Alte Formel	Neue Formel	Beobachter*)	Temperatur des Wasseraustritts
Kalisalze	KO, JO_7	$KJ\Theta_4$	M. u. A., Lgl., R., Ltsch.	
	$2\,KO, JO_7$	$K_4J_2\Theta_9$	M. u. A.	
	$2\,KO, JO_7 + 9\,HO$	$K_4J_2\Theta_9 + 9\,H_2\Theta$	R.	über Schwefelsäure oder bei 100^0, vollständig
Natronsalze	NaO, JO_7	$NaJ\Theta_4$	M. u. A.	
	$NaO, JO_7 + 4\,HO$	$NaJ\Theta_4 + 2\,H_2\Theta$	Lgl., Ltsch.	bei 140^0
	$NaO, JO_7 + 6\,HO$	$NaJ\Theta_4 + 3\,H_2\Theta$	R.	über Schwefelsäure und bei 100^0
	$2\,NaO, JO_7 + 3\,HO$	$Na_4J_2\Theta_9 + 3\,H_2\Theta$	M. u. A., Lgl., Ltsch.	über 200^0
Ammoniaksalze	$NH_4O, JO_7 + 4\,HO$	$NH_4J\Theta_4 + 2\,H_2\Theta$	Lgl.	
	$2\,NH_4O, JO_7 + 3\,HO$	$(NH_4)_4J_2\Theta_9 + 3\,H_2\Theta$	R.	
Silbersalze:				
Farbe: orange-	AgO, JO_7	$AgJ\Theta_4$	M.u.A., Lgl, R.	
gelb	$AgO, JO_7 + 2\,HO$†)	$AgH_2J\Theta_5$	F.	bei 125-140^0
roth	$2\,AgO, JO_7 + HO$	$Ag_4J_2\Theta_9 + H_2\Theta$	M. u. A., R., Ltsch.	

*) M. u. A. = Magnus und Ammermüller; Lgl. = Langlois; Ltsch. = Lautsch; R. = Rammelsberg; F. = Fernlunds. — †) Fernlunds betrachtet dieses Salz als mit dem vorhergehenden von der (öfter constatirten) Zusammensetzung $AgJ\Theta_4$ identisch.

	Alte Formel	Neue Formel	Beobachter	Temperatur des Wasseraustritts
Silbersalze :				
rothbraun	$2\,AgO, JO_7 + HO$	$Ag_2HJ\Theta_5$	F.	
gelb	$2\,AgO, JO_7 + 3\,HO$	$Ag_4J_2\Theta_9 + 3\,H_2\Theta$	M.u.A.,Lgl.,R.	bei 100°
	„ „ „	$Ag_2HJ\Theta_5 + H_2\Theta$	F.	bei 100° 1 Mol. b. 125° 1/2 Mol.
schwarzbraun	$5\,AgO, 2\,JO_7$	$Ag_{10}J_4\Theta_{19}$	Ltsch.	
schwarzbraun	$3\,AgO, JO_7$	$Ag_3J\Theta_5$	F.	
braun bis schwarz	$4\,AgO, JO_7$	$Ag_8J_2\Theta_{11}$	Ltsch.	
„ „	$5\,AgO, JO_7$	$Ag_5J\Theta_6$	R.	
Barytsalze	$2\,BaO, JO_7$	$Ba_2J_2\Theta_9$	R.	
	$2\,BaO, JO_7 + 3\,HO$	$Ba_2J_2\Theta_9 + 3\,H_2\Theta$	Lgl.	über 100°
	$2\,BaO. JO_7 + 5\,HO$	$Ba_2J_2\Theta_9 + 5\,H_2\Theta$	R.	
	$2\,BaO, JO_7 + 7\,HO$	$Ba_2J_2\Theta_9 + 7\,H_2\Theta$	R.	unter 200° 4 Mol., bis 300° der Rest
	$5\,BaO, JO_7$	$Ba_5J_2\Theta_{12}$	R.	
	$5\,BaO, 2\,JO_7 + 5\,HO$	$Ba_5J_4\Theta_{19} + 5\,H_2\Theta$	R.	
Strontiansalz	$2\,SrO, JO_7 + 3\,HO$	$Sr_2J_2\Theta_9 + 3\,H_2\Theta$	Lgl.	
Kalksalz	$2\,CaO, JO_7 + 3\,HO$	$Ca_2J_2\Theta_9 + 3\,H_2\Theta$	Lgl.	
Magnesiasalz	$2\,MgO, JO_7 + 12\,HO$	$Mg_2J_2\Theta_9 + 12\,H_2\Theta$	Lgl.	
Zinksalz	$4\,ZnO, JO_7 + HO$	$Zn_4J_2\Theta_{11} + H_2\Theta$	Lgl.	
„	$3\,ZnO, 2\,JO_7 + 7\,HO$	$Zn_3J_4\Theta_{17} + 7\,H_2\Theta$	Lgl.	
Kupfersalz	$4\,CuO, JO_7 + HO$	$Cu_4J_2\Theta_{11} + H_2\Theta$	Lgl., Ltsch.	
Kobaltsalz	$7\,CoO, 2\,JO_7 + 18\,HO$	$Co_7J_4\Theta_{21} + 18\,H_2\Theta$	Ltsch.	
Bleisalz	$3\,PbO, JO_7 + 2\,HO$	$Pb_3J_2\Theta_{10} + 2\,H_2\Theta$	Lgl., Ltsch.	erst bei der Temper. d. Zersetzung
Quecksilberoxydulsalz	$5\,Hg_2O, JO_7$	$\acute{H}g_5J\Theta_6$	Ltsch.	
Quecksilberoxydsalz	$5\,HgO, JO_7$	$\ddot{H}g_5J_2\Theta_{12}$	Ltsch.	

Jodwasserstoff.

Zur Darstellung von wässeriger Jodwasserstoffsäure leitet Cl. Winkler (1) Schwefelwasserstoff in eine nicht gesättigte Lösung von Jod in frisch destillirtem säurefreiem Schwefelkohlenstoff, die in einem Cylinder enthalten und mit Wasser überschichtet ist, bis zur Entfärbung derselben ein, wobei das Gefäfs durch Einstellen in kaltes Wasser abzukühlen ist. Der Schwefelkohlenstoff mufs in genügender Menge vorhanden sein, um allen Schwefel zu lösen; die gebildete Säure tritt an das Wasser und kann durch Verminderung der Menge desselben von beliebiger Con-

(1) J. pr. Chem. CII, 33; Zeitschr. Chem. 1868, 95; Bull. soc. chim. [2] IX, 213.

Jodwasserstoff.

centration erhalten werden; durch kurzes Erhitzen in einer Retorte vom Schwefelwasserstoff befreit, ist sie vollkommen rein. Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure ist dieses Verfahren weniger geeignet, weil sich die Bildung von Bromschwefel nicht ganz vermeiden läfst.

P. Hautefeuille (1) hat das Verhalten des Jodwasserstoffs in höherer Temperatur und die Einwirkung desselben auf einige andere Substanzen näher untersucht. Wird die reine Säure allmälig erhitzt, so zeigt bei etwa 180° eine schwache violette Färbung den Beginn der Zersetzung an, welche bis 440° langsam, zwischen 440° und 700° aber rasch zunimmt und auf deren Betrag die Ausdehnung der erhitzten Fläche und bei gleichbleibender Temperatur auch der Druck von Einflufs ist. Der zersetzte Antheil des Gases betrug z. B., als dasselbe unter gewöhnlichem Druck durch eine mit Glasfragmenten gefüllte Röhre geleitet wurde,

bei 440°	bei 700°
2,6	34 pC.

Bei dem Durchleiten durch eine mit Platinschwamm gefüllte Glasröhre betrug

bei ungefähr	700°	440°	250°	195°	175°
der zersetzte Antheil	22,2	19,5	18,7	17,5	10,5 pC.

In einer geschlossenen Glasröhre wurden dagegen bei der Siedetemperatur des Schwefels

unter einem Druck von	0,760	1,497	1,717	1,910	1.950 Met.
	2,6	3,1	3,7	6,1	6,4 pC.

zersetzt. — Bei gleichbleibendem Druck wird demnach die Zersetzung durch Platinschwamm wesentlich erleichtert (unterhalb 180° verdichtet sich Jod an der Oberfläche des Platins und hindert dessen Wirksamkeit). Leitet man umgekehrt eine Mischung gleicher Volume Joddampf und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm, so vereinigen

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 198, 200, 203; Compt. rend. LXIV, 608, 704; Instit. 1867, 90; Zeitschr. Chem. 1867, 303, 334.

Jodwasserstoff.

sich beide Elemente theilweise (1); der unverbundene Antheil ist demjenigen gleich, welcher aus reinem Jodwasserstoff bei derselben Temperatur durch Platinschwamm abgeschieden wird. — Glasgefäfse werden durch Jodwasserstoff schon unter der Rothglühhitze unter Bildung von Wasser, alkalischem Jodmetall, Schwefelwasserstoff (aus dem Schwefelsäuregehalt des Glases) und Abscheidung von Jod angegriffen; die Zersetzung der Säure beginnt daher in denselben früher als in Gefäfsen von Porcellan. Umgekehrt veranlafst erhitztes Glas die Bildung von Jodwasserstoff aus einem Gemenge von Joddampf und Wasserstoff, in geringem Grade unter gewöhnlichem Druck bei 440°, reichlicher wenn Jod mit Wasserstoff in geschlossenen Röhren auf dieselbe Temperatur erhitzt wird, wobei um so mehr Jodwasserstoff entsteht, je gröfsere Mengen von Jod angewendet werden. Von 100 CC. Wasserstoff blieb bei Anwendung von

Jod in Milligr.	461	510	618	709	751
unverbundener Wasserstoff in CC.	62	54	45	45	37
Jod in Milligr.	764	840	987	1351	4141
unverbundener Wasserstoff in CC.	35	36	26	14,8	5,7.

Es tritt daher wie bei der Anwendung von Platinschwamm ein Gleichgewichtszustand ein, der mit dem Verhältnifs der reagirenden Substanzen variirt (2).

Schwefel zersetzt gasförmigen Jodwasserstoff, sowie die kalt gesättigte wässerige Lösung desselben schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Jod; verdünnte wässerige Lö-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 321. Am reichlichsten bildet sich nach Hautefeuille die Säure, wenn der Joddampf in der Mischung vorwiegt. — (2) Hautefeuille führt hier noch an, dafs Schwefel und Selen, mit Wasserstoff in geschlossenen Röhren auf 440° erhitzt, Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff bilden, dafs arsenige Säure bei derselben Temperatur Arsensäure liefert, und schweflige Säure in Schwefelsäure und Schwefel zerfällt. Vgl. Jahresber. f. 1865, 59.

Jodwasserstoff.

sungen dagegen nur in der Wärme unter denselben Erscheinungen. Dieses Verhalten ist demnach das umgekehrte von jenem, auf welchem die Darstellung der wässerigen Jodwasserstoffsäure beruht. Schliefst man die mäfsig concentrirte wässerige Säure mit Schwefel in eine Glasröhre ein, so erfolgt bei dem Erwärmen Bildung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Jod, in der Kälte dagegen Bildung von Jodwasserstoff und Abscheidung von Schwefel, der nach öfterem Temperaturwechsel (zwischen nicht sehr weiten Grenzen) in durchsichtigen Octaëdern krystallisirt. — Leitet man Jodwasserstoff in *Chlorschwefel* ein, so wird zuerst Salzsäure entwickelt und Jod (Jodschwefel) abgeschieden; später erfolgt reichliche Bildung von Schwefelwasserstoff. *Selen* wirkt auf Jodwasserstoff in ganz analoger Weise wie Schwefel, welches Verhalten zur Darstellung von Selenwasserstoff und von schön krystallisirtem Selen benutzt werden kann. *Phosphorchlorür* und *Arsenchlorür* gehen in einem Strome des Gases bei gewöhnlicher Temperatur unter freiwilliger Erhitzung und Entwickelung von Salzsäure in die entsprechenden Jodverbindungen über, welche sich im Ueberschufs des Chlorürs lösen und zuletzt daraus krystallisiren. *Titanchlorid* wird erst bei seinem Siedepunkte, *Chlorammonium* bei der Verdampfungstemperatur, *Chlorsilicium* aber erst oberhalb 440° angegriffen. Leitet man in eine zum Dunkelrothglühen erhitzte Glasröhre (um der reichlichen Abscheidung von Jod durch die freiwillige Zersetzung der Säure überhoben zu sein) ein Gemenge von Wasserstoff, Chlorsiliciumdampf und wenig Joddampf, so erhält man ein schwach durch Jod gefärbtes Product, das nach der Reinigung unterhalb 120° destillirt, ohne einen festen Siedepunkt zu zeigen und dessen über 64° destillirender Antheil Chlor und Jod in veränderlichem Verhältnifs enthält. Bei der genannten Reaction scheint demnach ein durch Destillation leicht zersetzbares Siliciumchlorojodür zu entstehen.

Jodwasserstoff.

Alle diese Thatsachen beweisen, dafs eine Reihe von Chlorverbindungen bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur durch Jodwasserstoff zersetzt wird (1). Andererseits hat Hautefeuille nun nachgewiesen, dafs bei höherer Temperatur der entgegengesetzte Erfolg eintreten kann, wenn man die Bedingungen der Reaction in der Weise umkehrt, dafs Jod- oder Brommetalle mit überschüssigem Chlorwasserstoff erhitzt werden. Geschmolzenes *Jodsilber* setzt sich besonders deutlich bei etwa 700° mit trockener Salzsäure zu Chlorsilber und Jodwasserstoff um, welcher letztere theilweise zerfällt. *Bromsilber* liefert bei gleicher Behandlung reine Bromwasserstoffsäure. Da für den Fortgang beider Zersetzungen die continuirliche Entfernung des gebildeten Brom- und Jodwasserstoffs wesentlich ist, so mufs geschlossen werden, dafs dieselben auch bei diesen hohen Temperaturen wieder auf Chlorsilber einwirken, was Hautefeuille durch directe Versuche bestätigt hat. *Jodblei* wird durch Salzsäuregas schon vor der Schmelztemperatur zersetzt, *Quecksilberjodür* dagegen nur spurweise und vielleicht blofs in Folge der Dissociation, die das Salz in hoher Temperatur erfährt. Auch *Jodammonium* giebt bei der Destillation im Salzsäurestrom nur eine geringe, mit steigender Temperatur wachsende Menge von Chlorammonium. Dieselbe betrug, als die Destillation bei 360° ausgeführt wurde, 4 bis 5 pC. des destillirten Salzes, bei 440° 16 pC., in der Dunkelrothglühhitze 44 pC. Dieses Verhalten beweist zugleich, dafs das Jodammonium bei der Destillation nicht vollständig zerfällt (wie diefs nach der abnormen Dampfdichte desselben angenommen werden könnte), da in diesem Falle die Menge des gebildeten Chlorammoniums von der Temperatur nahezu unabhängig sein müfste.

(1) Darüber, dafs Chlorsilber durch concentrirte wässerige Jodwasserstoffsäure zersetzt wird, vgl. H. Sainte-Claire Deville, Jahresber. f. 1856, 412.

Brom. Bromwasserstoff.

Gasförmiger Bromwasserstoff läfst sich nach Hautefeuille (1) in leicht regulirbarem Strom durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in Brom erhalten. Das Gas ist vollkommen trocken, enthält aber etwas freies Brom.

Brommetalle.

A. Faust (2) hat das folgende von Bödecker herrührende Verfahren zur Darstellung des Bromcalciums und anderer Brommetalle beschrieben. Man löst 20 Th. Schwefel in 240 Th. Brom, giefst die Flüssigkeit in dünne, aus 140 Th. reinem Aetzkalk bereitete Kalkmilch, filtrirt, wenn die der Gleichung $S + Br_3 + 4CaO = 3CaBr + CaO, SO_3$ entsprechende Umsetzung stattgefunden hat, scheidet aus dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrat den Kalküberschufs durch Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen ab, verdampft die abermals filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum und mischt sie mit dem doppelten Volum Alkohol. Nach mehrtägiger Ruhe ist der schwefelsaure Kalk vollständig abgeschieden. Man destillirt den Alkohol und erhält durch Eindampfen der Lösung reines Bromcalcium, oder durch Zersetzung mit kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak die alkalischen Bromüre.

Fluor.

Untersuchungen von Prat (3) über das Fluor und dessen Verbindungen liegen bis jetzt nur in einer Notiz vor, welche Dumas von denselben gegeben hat. Nach Prat sind die gewöhnlich als Fluormetalle betrachteten Salze Oxyfluoride; das sogenannte Fluorcalcium hat beispielsweise die Zusammensetzung Ca_2OFl. Das reine Fluor, mit dem Aequivalent $Fl = 29,6$, entwickelt sich, gemengt mit Sauerstoff, wenn die gewöhnlichen Fluormetalle mit chlors. oder überchlors. Kali erhitzt werden und läfst sich diesem Gemenge durch metallisches Silber entziehen. Zur Darstellung desselben erhitzt Prat 1 Th. Fluorkalium (Kaliumoxyfluorid)

(1) Compt. rend. LXIV, 705. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXXI, 216; Zeitschr. Chem. 1867, 730; Bull. soc. chim. [2] IX, 214. — (3) Compt. rend. LXIV, 345, 511; Instit. 1867, 283, 306; J. pharm. [4] VI, 253; Zeitschr. Chem. 1867, 698; Chem. News XVII, 20.

Fluor. mit 5 Th. salpeters. Kali oder 2 Th. Mangansuperoxyd in einer Platinretorte und leitet das Gasgemenge zur Absorption des Sauerstoffs über erhitzten Baryt. Das Fluor ist gasförmig, schwerer als Luft, an welcher es Nebel bildet, fast farblos und von Chlorgeruch. Es verbindet sich im diffusen Licht mit Wasserstoff, zersetzt das Wasser, den Chlorwasserstoff und die Brom- und Jodverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur, entfärbt Indigo und bleicht Lackmus nach vorhergegangener Röthung. Ammoniak erzeugt in Berührung mit demselben Nebel. Das reine Fluor verbindet sich ferner mit Brom, Silicium und allen Metallen der fünf ersten Gruppen. Das Fluorsilber ist weifs, schmelzbar, unlöslich in Salpetersäure und Wasser, löslich in Ammoniak; es schwärzt sich am Lichte noch rascher als Chlorsilber und wird durch Chlor und Sauerstoff selbst bei seinem Schmelzpunkte nicht angegriffen. Die bis jetzt als Fluorsilber bekannte lösliche Verbindung ist nach Prat ebenfalls ein Oxyfluorid, im wasserfreien Zustande von der Formel Ag_2OFl, als Hydrat $Ag_2OFl + HO$. Mit Chlor bildet das Fluor Fluorchlor, welches bei dem Vermischen von verdünnter wässeriger Flufssäure und wässeriger unterchloriger Säure nach der Gleichung $HFl, HO + ClO = 2HO + ClFl$ entsteht. Es ist gasförmig, von dunklerer Farbe als Chlor und liefert mit Silber ein Gemenge von Chlor- und Fluorsilber.

Stickstoff. Stickoxydul. R. Weber (1) hat Seine Beobachtungen über die Bildung des Stickoxyduls bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf die höheren Oxyde des Stickstoffs (2) in einer ausführlicheren Abhandlung beschrieben und durch weitere Versuche bewiesen, dafs das Stickoxydul in der Schwefelsäurekammer nicht aus dem Stickoxyd entsteht, sofern das letztere bei der mittleren Temperatur der Bleikammer durch schweflige Säure nur sehr langsam reducirt

(1) Pogg. Ann. CXXX, 277. — (2) Jahresber. f. 1866, 140.

wird, sondern aus der salpetrigen (schwieriger auch aus der Salpeter-)Säure, wenn diese mit überschüssiger schwefliger Säure und vielem Wasser in Berührung sind und dafs diese Reduction sich daher vermeiden läfst, wenn die Salpetersäure in genügender Menge zugeführt wird und eine gewisse Menge verdünnter Schwefelsäure (welche die Reducirbarkeit der salpetrigen Säure zu Stickoxydul wieder aufhebt) in der Kammer beständig vorhanden bleibt. Aber auch bei dem normalen Betrieb scheint an den feuchtesten Stellen des Kammerraums, in der Nähe der Dampföffnungen, eine wiewohl unerhebliche Bildung von Stickoxydul unvermeidlich zu sein.

Stickoxyd.

Nach E. Th. Chapman (1) wird Stickoxyd von concentrirter Jodwasserstoffsäure langsam unter Bildung von Ammoniak und Abscheidung von Jod (diese kann durch Zusatz von Phosphor vermieden werden) absorbirt.

Untersalpetersäure. Dampfdichte derselben.

H. Sainte-Claire Deville und L. Troost (2) haben Dampfdichten der Untersalpetersäure (3) oberhalb (4) des Siedepunkts nach dem Verfahren von Dumas bestimmt. Um eine Reihenfolge von Bestimmungen für steigende Temperaturen zu erhalten, wurde das Wasserbad oder für Temperaturen über 100° das Oelbad durch eine Gasflamme um 5 bis 10° höher erhitzt als in dem vorhergehenden Versuch, der 846,8 CC. fassende Ballon mit noch verschlossener

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 166; J. pr. Chem. CI, 383; Zeitschr. Chem. 1867, 224. — (2) Compt. rend. LXIV, 237; Instit. 1867, 49; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXVIII, 269; Zeitschr. Chem. 1867, 149. — (3) Die Untersalpetersäure war nach dem Verfahren von Peligot aus trockenem Sauerstoff und Stickoxyd dargestellt. Sie erstarrte gegen — 10° im Augenblick der Entstehung und blieb einmal geschmolzen selbst bei — 21,3° noch flüssig. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit und des Dampfs wird mit steigender Temperatur dunkler; bei 22° ist das Gas röthlich, bei 183° mehr schwarz als roth. — (4) Vgl. bezüglich der Dampfdichten unterhalb des Siedepunkts Playfair und Wanklyn, Jahresber. f. 1861, 25; und bezüglich der Dampfdichten der Untersalpetersäure zwischen 28 und 79° R. Müller, Jahresber. f. 1862, 92.

Untersalpetersäure. Dampfdichte derselben.

Spitze eingesenkt, nach einer halben Stunde ungefähr bei gleichbleibender Temperatur vorsichtig und ohne Verlust geöffnet, und nachdem die Gasentwickelung aufgehört hatte, wieder zugeschmolzen, von Neuem gewogen u. s. w. Es bezeichne P das Gewicht des bei der veränderlichen Temperatur t im Ballon enthaltenen Dampfs, k den Ausdehnungscoëfficienten des Glases, β den Ausdehnungscoëfficienten der Untersalpetersäure zwischen zwei auf einander folgenden Werthen von t, und demnach $\frac{v(1+kt)}{P}$ das durch 1 Grm. Dampf bei t^0 eingenommene Volum, so stellen sich die Ergebnisse der Versuche, während welcher das Barometer zwischen 747 und 764^{mm} schwankte, in folgender Tabelle dar :

t	D*)	P	$\frac{v(1+kt)}{P}$	100 β
26°,7	2,65	2,604	320,36	
35,4	2,53	2,419	345,12	0,888
39,8	2,46	2,358	360,42	1,008
49,6	2,27	2,108	403,33	1,215
60,2	2,08	1,870	454,95	1,207
70,0	1,92	1,688	505,85	1,137
80,6	1,80	1,530	556,37	0,946
90,0	1,72	1,426	597,22	0,781
100,1	1,68	1,354	629,23	0,581
111,3	1,65	1,291	660,29	0,441
121,5	1,62	1,240	688,74	0,422
135,0	1,60	1,180	723,87	0,378
154,0	1,58	1,118	764,40	0,367
183,2	1,57	1,037	824,77	

*) D ist die unter der Voraussetzung berechnete Dichte, die Untersalpetersäure sei ein vollkommenes Gas, also $\beta = \alpha = 0,00367$ und das Mariotte'sche Gesetz anwendbar.

Der Temperatur 40° entspricht ein Maximum von β, und es wird der Ausdehnungscoëfficient überhaupt erst von über 100° an merklich constant. Die Dampfdichte der Untersalpetersäure ist einzig und nothwendig = 1,589 und die durch die Formel $N\Theta_2$ ausgedrückte Menge erfüllt (wie H_2) 2 Vol.

M. Delafontaine (1) bekennt Sich, in einigen allgemei-

(1) N. Arch. ph. nat. XXVIII, 271; Instit. 1867, 136.

nen Bemerkungen zu der vorbesprochenen Arbeit, zu der Ansicht, dafs, wenn von den zusammengesetzten Gasen eine grofse Zahl zwei Vol. darstellen, während andere von entsprechender Formel vier Vol. u. s. w. bilden, in den meisten Fällen die Ursache dieser Verschiedenheiten nicht in Dissociations- oder Ausdehnungserscheinungen zu suchen sei, da sich dieselben schon bei einfachen, gasförmigen oder in Dampfform übergeführten Körpern fänden. Was im Besonderen die Untersalpetersäure anlange, so sehe man wohl, dafs dieselbe zwei Dampfdichten besitze, von welchen die eine die Hälfte der anderen sei.

Atmosphärische Luft. Ozongehalt derselben.

D. Huizinga (1) hat die verschiedenen zur Nachweisung des Ozons vorgeschlagenen Reagentien und die mit der Anwendung derselben verbundene Unsicherheit besprochen. Am wenigsten zweideutig erscheinen ihm die Angaben des Thalliumoxydulpapiers (2), weil dasselbe durch salpetrige Säure nicht gebräunt, sondern vielmehr, wenn durch Ozon gebräunt, wieder gebleicht wird. Die Bräunung desselben kann mithin immer die Differenz x — y zweier entgegengesetzten Wirkungen x des Ozons und y der salpetrigen Säure sein und wird demnach überhaupt nicht erfolgen, so oft die Wirkung der salpetrigen Säure jener des Ozons äquivalent ist oder sie überwiegt. Wenn daher Huizinga aus dem Nichteintreten der Bräunung von Thalliumoxydulpapier, das zwischen den Blättern üppig vegetirender Pflanzen aufgehängt war, schliefst, dafs der von Pflanzen entwickelte Sauerstoff kein Ozon enthält, so erscheint diese Folgerung wegen des mangelnden Nachweises der Abwesenheit der salpetrigen Säure keineswegs berechtigt. Vgl. S. 182.

Th. Andrews (3) hat dagegen gezeigt, dafs das Ver-

(1) J. pr. Chem. CII, 193; Zeitsch. Chem. 1868, 311. — (2) Jahresber. f. 1865, 128. — (3) Phil. Mag. [4] XXXIV, 315; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 63; Chem. News XVII, 32; Ann. Ch. Pharm. Suppl. VI, 125; Pogg. Ann. CXXXI, 659; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 223; Chem. Centr. 1867, 960; Ann. ch. phys. [4] XIII, 474; Instit. 1868, 24; N. Arch. ph. nat. XXX, 349.

Atm. Luft, Ozongehalt derselben.

halten desjenigen Bestandtheils der atmosphärischen Luft, welcher aus Jodkalium Jod abscheidet, gegen metallisches Quecksilber, Mangansuperoxyd und besonders in der Wärme den entscheidenden Beweis für dessen Identität mit Ozon liefert. Ozon wird bei 237° in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt (1); active Luft wird bei derselben Temperatur inactiv. Leitet man solche Luft mit einer Schnelligkeit von drei Litern in der Minute durch eine Glaskugel von etwa fünf Litern Capacität und eine damit verbundene ein Meter lange U-förmige Röhre, die innen befeuchtet ist, so färbt sich Jodkaliumstärkekleisterpapier, so lange der Apparat nicht erwärmt wird, in der ausströmenden Luft in wenigen Minuten; erhitzt man jetzt die Glaskugel auf 260°, während die U-förmige Röhre durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt wird, so verändert sich jenes Reagens durchaus nicht mehr. — Ozon wird ferner durch Berührung mit Superoxyden in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt. Active atmosphärische Luft verliert in gleicher Weise durch Ueberleiten über Mangansuperoxyd ihre Einwirkung auf Jodkalium. Sie oxydirt endlich, eben so wie diefs das electrolytische Ozon thut, metallisches Quecksilber. Leitet man durch eine U-förmige Röhre, welche Quecksilber enthält, mehrere Stunden lang active atmosphärische Luft, so zeigt sich der dem einströmenden Gas zunächst liegende Theil der Metalloberfläche deutlich oxydirt. Dieses Verhalten ist jedoch weniger characteristisch und schwieriger zu constatiren.

Auch Schönbein (2) ist durch die gegen die Annahme des Ozons in der Atmosphäre und gegen die Brauchbarkeit der ozonoscopischen Reagentien erhobenen Einwände veranlafst worden, diesen Gegenstand nochmals eingehend zu erörtern. Nach Seiner Beobachtung gehen in

(1) Jahresber. f. 1855, 289. — (2) J. pr. Chem. CI, 321; Zeitschr. Chem. 1868, 153; Chem. Centr. 1868, 313; N. Repert. Pharm. XVI, 673; Ann. ch. phys. [4] XIII, 57, 475; Bull. soc. chim. [2] IX, 199.

Atm. Luft, Ozongehalt derselben.

einer und derselben Luft die Färbungen des Jodkaliumstärkekleister- und des Thalliumoxydulpapiers stets einander parallel (wiewohl das letztere sich nur langsam färbt, s. u.). Da nun überdiefs das in der Luft gebräunte Thalliumpapier sich genau eben so verhält, wie solches das mit Ozon behandelt worden ist (es färbt angesäuerten Jodkaliumstärkekleister blau, entfärbt sich unter Gasentwickelung in Wasserstoffsuperoxyd und bläut sich mit Guajactinctur), so kann die wirksame in der Luft enthaltene Substanz weder Untersalpetersäure (welche nicht auf Thalliumoxydul einwirkt) noch Schwefelwasserstoff sein (welcher Jodkalium nicht verändert). Auch gelang es Schönbein bei oft angestellten Versuchen niemals, in Regenwasser selbst nach Gewittern freie salpetrige Säure nachzuweisen, obgleich dasselbe häufig kleine Mengen von salpetrigs. Ammoniak zu enthalten schien. Chlor und Brom lassen sich schon wegen ihrer starken Verwandtschaft zu Wasserstoff nicht im freien Zustand in der Atmosphäre annehmen. Schönbein hebt ferner hervor, dafs die in der Atmosphäre unaufhörlich stattfindenden electrischen Entladungen nothwendig einen Bruchtheil des atmosphärischen Sauerstoffs in die active Modification verwandeln müssen und betrachtet nach Allem diesen den Ozongehalt der Luft als ebenso sicher bewiesen, wie den Kohlensäure- und Wassergehalt derselben. Er führt schliefslich an, dafs Jodkaliumstärkekleisterpapier sich in ozonhaltiger Luft in wenigen Stunden und bei starken Schneefällen zuweilen schon nach $^1/_2$ Stunde deutlich bräunt und mit Wasser befeuchtet bläut, während Thalliumoxydulpapierstreifen unter denselben Bedingungen frühestens nach 6, häufig aber erst nach 24 Stunden oder später eine Farbenänderung zeigen und dafs daher Jodkaliumstärkekleisterpapier als das empfindlichere ozonoscopische Reagens vorzuziehen ist.

C. Daubeny (1) hat die Ergebnisse mehrjähriger

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 1; Rep. 36 Br. Assoc., Notices and Abstracts, 37; Zeitschr. anal. Chem. VI, 208.

Atm. Luft, Ozongehalt derselben.

ozonometrischer Beobachtungen, welche Er zu Torquay und Oxford anstellte, mitgetheilt. Er überzeugte sich gleichfalls davon, dafs die in der Luft enthaltene Substanz, welche das Jod aus Jodkalium abscheidet, weder salpetrige Säure noch Chlor sein kann, da sie Lacmuspapier bleicht ohne es zuvor zu röthen und eine Lösung von salpeters. Silber nicht trübt. Dagegen fand Er in der Einwirkung des Lichtes eine für die Ozonometrie wichtige Fehlerquelle, sofern das directe Sonnenlicht das Jodkaliumkleisterpapier und das mit schwefels. Manganoxydul getränkte Papier ebenfalls färbt und selbst das diffuse Licht die Einwirkung des Ozons wesentlich verstärkt. Zur sicheren Nachweisung des Ozons ist daher das Ozonpapier in einem dunkeln Gefäfse der Einwirkung der zu untersuchenden Luft auszusetzen. Unter Beachtung dieses Umstandes angestellte Versuche mit zahlreichen Pflanzenspecies ergaben Daubeny, dafs die grünen Pflanzentheile im Lichte neben gewöhnlichem in der That auch kleine Mengen von activem Sauerstoff entwickeln, und dafs daher die Vegetation als die wesentlichste Quelle des Ozongehaltes der Atmosphäre zu betrachten ist.

A. Cossa (1) empfiehlt die Luft zur exakteren Ermittelung ihres Ozongehaltes zuerst durch reine Kalilauge (2) und hierauf durch Jodkaliumlösung zu leiten und das ausgeschiedene Jod volumetrisch zu bestimmen. — A. Poey (3) machte Mittheilung darüber, dafs die Färbungen, welche das jodirte ozonoscopische Papier zur Zeit von Gewittern und Stürmen annimmt, ihrer Intensität wegen mit keiner Scala vergleichbar sind. Auch Bérigny und Salleron (4) haben denselben Gegenstand besprochen. Sie schlagen vor,

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 24. — (2) Diese soll die stickstoffhaltigen Verbindungen absorbiren, auf Ozon aber, wenn sie von organischen Substanzen vollkommen frei ist, nicht einwirken. Vgl. Jahresber. f. 1865, 121. — (3) Compt. rend. LXV, 708; Vgl. ebendas. 711, 712; — (4) Compt. rend. LXV, 982; Instit. 1867, 394.

die Zeit zu bestimmen, während welcher das ozonoscopische Papier der Luft ausgesetzt bleiben mufs, um bei nachheriger Befeuchtung eine Normalfärbung (den vierten Ton des ersten Violett der Chevreul'schen Farbenkreise) anzunehmen. Sie lassen zu diesem Zweck das Papier mittelst eines Uhrwerks aufrollen, so dafs für jeden einzelnen Abschnitt die Zeit der Exposition bekannt ist. Das Verfahren bezeichnen Sie als Chronozometrie.

Atm. Luft, Kohlensäuregehalt derselben.

T. E. Thorpe (1) hat den Kohlensäuregehalt der Luft im tropischen Brasilien zu Para (80 engl. Meilen von der See entfernt, am Rande eines ausgedehnten Urwaldes und am Flufsarm Gram-Para, 1° 17′ südl. Breite und 48° 28′ westl. Länge liegend) während der Regenzeit (April und Mai) 1866 nach Pettenkofer's Verfahren (2) bestimmt und in 10000 Vol. Luft im Minimum 3,07 Vol., im Maximum 3,49 Vol., im Mittel von 31 an 17 Tagen ausgeführten Bestimmungen 3,28 Vol. Kohlensäure gefunden. Dieser Mittelwerth ist erheblich niedriger als jener, welchen Lewy (3) für die Landluft der Tropen zu verschiedenen Jahreszeiten gefunden hat (3,822 Vol. während der Regenzeit, 4,573 Vol. während der trockenen Jahreszeit) und als der für die Landluft in Europa vielfach bestimmte mittlere Gehalt, welche letztere Verschiedenheit Thorpe der vereinigten Wirkung der tropischen Regen und der üppigen Vegetation zuschreibt. Lewy's Beobachtungen (4) hatten ferner ergeben, dafs die Luft über dem Ocean mehr Kohlensäure enthält als die über dem Festlande, und dafs ihr Kohlensäuregehalt bei Tage gröfser ist als bei Nacht. Thorpe, der bezüglich der Luft des irischen Kanals zu einem abweichenden Re-

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 199; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 104; im Auszug J. pr. Chem CI, 439; N. Arch. ph. nat. XXIX, 78. — (2) Jahresber. f. 1857, 132; f. 1862, 562. Thorpe fand es nothwendig, die leicht schimmelnde Oxalsäure durch Salzsäure zu ersetzen. — (3) Jahresber. f. 1851, 328. — (4) Ebendas., ferner Jahresber. f. 1850, 289.

Atm. Luft, Kohlensäuregehalt derselben.

sultat gekommen war (1), hat zur Entscheidung dieser Frage auch die Luft des atlantischen Oceans auf einer Reise nach Brasilien während der Monate Februar, März und Juli untersucht (2). Seine nach dem Pettenkofer'schen Verfahren unter Anwendung grofser (7375 bis 7620 CC. betragenden) Volume ausgeführten Bestimmungen ergaben für 1000 Vol. Luft während des Tages im Mittel 3,011 Vol. Kohlensäure (Minim. 2,85; Maxim. 3,17), während der Nacht 2,993 Vol. (Minim. 2,70; Maxim. 3,26); als Gesammtmittel von 51 Versuchen 2,953 Vol. und als Durchschnittszahl der im irischen Kanal und auf dem Ocean erhaltenen Resultate 3,00 Vol. Es scheint demnach festzustehen, dafs der Kohlensäuregehalt der Seeluft unter verschiedenen Breitegraden und zu verschiedenen Jahreszeiten nahezu constant, während der verschiedenen Tageszeiten nicht merklich schwankend und immer erheblich geringer ist als jener der Landluft, und dafs daher auch das Meer nicht dazu beitragen kann, den Kohlensäuregehalt der Luft des Continentes zu erhöhen. Lewy's höhere Resultate (4,63 Vol. im Mittel) setzt Thorpe auf Rechnung des angewandten analytischen (eudiometrischen) Verfahrens.

Atm. Luft, Gehalt an salpetrigs. Ammoniak.

A. Fröhde (3) hat Seine Ansichten über den Einflufs dargelegt, welchen das in der Luft enthaltene salpetrigs. Ammoniak auf die Verwitterung des Bodens, die Ernährung der Pflanzen und andere Vorgänge hat.

Atm. Luft, Verunreinigungen derselben.

J. S. Stas (4) macht darauf aufmerksam, dafs der in der atmosphärischen Luft beständig vorhandene Staub eine Quelle von Verunreinigung bildet, welche selbst bei gewöhnlicheren Versuchen nicht aufser Acht zu lassen ist.

(1) Jahresber. f. 1865, 152. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 189; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 94; im Auszug J. pr. Chem. CI, 438; Zeitschr. Chem. 1867, 380; Chem. Centr. 1867, 796; Bull. soc. chim. [2] IX, 198; N. Arch. ph. nat. XXIX, 76. — (3) J. pr. Chem. CII, 46. — (4) In der S. 15 angeführten Schrift, S. 112.

Reinste Salpetersäure und Salzsäure, die sich in einer Platinretorte, ohne den geringsten Anflug zu hinterlassen, verflüchtigen, geben immer einen gelben meistens eisenhaltigen Rückstand, wenn sie der Luft einige Zeit ausgesetzt waren oder wenn das Verdampfen bei Luftzutritt geschieht.

Ammoniak.

Das aus dem käuflichen Chlorammonium oder schwefels. Ammoniak dargestellte Ammoniak enthält nach Stas (1) immer kleine Mengen zusammengesetzter Ammoniake, welchen es seinen eigenthümlichen Geruch verdankt. Reines Chlorammonium (erhalten durch Kochen einer gesättigten Lösung des käuflichen Salzes mit $^1/_{10}$ Vol. concentrirter Salpetersäure bis zur Beendigung der Chlorentwickelung, Wiederauflösen des beim Erkalten auskrystallisirten Salzes und nochmaliges Erhitzen dieser Lösung mit $^1/_{30}$ Vol. Salpetersäure) und reines schwefels. Ammoniak (durch Erhitzen des käuflichen Salzes mit $^3/_4$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure bis zur beginnenden Zersetzung, Zusatz von etwas Salpetersäure und Erhitzen bis zur Entfärbung der Flüssigkeit dargestellt) liefern bei der Zersetzung durch Kalkhydrat vollkommen reines Ammoniak, dessen Geruch nur stechend und von dem des gewöhnlichen Ammoniaks sehr verschieden ist. Absolut reines Ammoniak erhielt Stas ferner durch mehrtägige Digestion von salpetrigs. Kali (aus 1 Kilogr. Salpeter) mit Kalilauge vom spec. Gew. 1,25 (15 Litern), gekörntem kohlenfreiem Zink (2) (3,5 Kilogr.) und Eisendraht, der an der Luft geglüht und hierauf im Wasserstoffstrom reducirt war (0,5 Kilogr.), und schliefsliche Destillation der Mischung oder zweckmäfsiger, um der reichlichen Wasserstoffentwickelung

(1) In der S. 15 angeführten Schrift, 49 ff.; Zeitschr. anal. Chem. VI, 423; Chem. News XV, 194, 217, 231. — (2) Kohlenfreies bleihaltiges Zink bereitete Stas durch Zusammenschmelzen von käuflichem Zink mit 5 pC. Bleiglätte. Die Legirung verhält sich gegen salpetrigs. Kali und Eisen wie reines Zink und entwickelt mit verdünnten Säuren sehr leicht Wasserstoffgas,

überhoben zu sein, der von dem Metall abgegossenen Flüssigkeit bei gelindem Kochen.

Metalle. Rubidium. Kieselfluorrubidium.

Rubidiumsalze verhalten sich nach F. Stolba (1) gegen Kieselfluorwasserstoff und lösliche Kieselfluormetalle den Kalisalzen ähnlich. Das *Kieselfluorrubidium*, RbFl, $SiFl_2$, bildet, aus heifsen Lösungen gefällt, ein deutlich krystallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroscop aus durchsichtigen Würfeln in Combination mit dem Octaëder und Dodekaëder bestehend zeigt; der kalt gefällte Niederschlag ist weniger krystallinisch. Das spec. Gew. beträgt bei 20°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, 3,3383 (2). 1 Th. des Salzes erfordert bei 20° 614 Th., in der Siedehitze 73,8 Th. Wasser zur Lösung. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt sauer; das spec. Gew. der bei 20° gesättigten ist 1,0013. In Säuren ist das Kieselfluorrubidium leichter als in Wasser, in Weingeist aber nicht löslich. Gegen Alkalien verhält es sich wie die Kalium- und Natriumverbindung und kann daher wie diese nach dem von Stolba angegebenen Verfahren (3) bestimmt werden; für kleinere Mengen läfst sich statt der normalen alkalischen Lauge auch ein gesättigtes titrirtes Kalkwasser anwenden.

Kalium, Natrium. Kalihydrat.

Nach E. Schöne (4) krystallisirt Kalihydrat, $K_2\Theta + 5H_2\Theta$, nicht wie Walter (5) fand in Rhomboëdern, sondern in modificirten Octaëdern, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Die Zusammensetzung des Hydrates, welches nach längerem Verweilen des krystallisirten im Vacuum über Schwefelsäure zurückbleibt, entspricht nach Schöne, wie auch nach den analytischen Resultaten von Walter, der Formel $K_2\Theta + 3H_2\Theta$.

(1) J. pr. Chem. CII, 1; Zeitschr. Chem. 1868, 92; Bull. soc. chim. [2] IX, 213. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 195. — (3) Jahresber. f. 1863, 677. — (4) Pogg. Ann. CXXXI, 147; Chem. Centr. 1867, 991; Zeitschr. Chem. 1867, 383 und 500; Bull. soc. chim. [2] VIII, 30. — (5) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl. II, 14.

Salpetrigs. Kali.

E. F. Chapman (1) findet zur Darstellung von reinem salpetrigs. Kali die Zersetzung des salpetrigs. Amyls mittelst einer frisch bereiteten alkoholischen, nicht im Ueberschufs anzuwendenden Kalilösung zweckmäfsig. Die Mischung von 5 Th. des Aethers (durch Einleiten von salpetriger Säure in Amylalkohol in bekannter Weise zu erhalten) mit der Lösung von 2 Th. Kalihydrat ist eine Stunde lang gelinde zu erwärmen, das abgeschiedene Salz mit Alkohol auszuwaschen und nach dem Auspressen im Wasserbad zu trocknen.

Schwefelverbind. des Kaliums und Natriums.

E. Schöne (2) hat im Anschlufs an Seine Untersuchungen über die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden (3) auch die über die Sulfide der Alkalimetalle vorliegenden Angaben einer Revision unterworfen. Nach Seinen Versuchen sind das Monosulfid, Trisulfid, Tetrasulfid und Pentasulfid die einzigen bestimmten Schweflungsstufen der Alkalimetalle, welche auf trockenem Wege erhalten werden können. Die übrigen von Berzelius beschriebenen Polysulfide scheinen nur Gemenge, und die Bildung des einen oder des anderen Sulfides überhaupt nicht sowohl von der Anwendung der Reagentien und der Darstellungsweise, welche Berzelius vorgeschrieben hatte, als von der Temperatur abhängig zu sein. Schmilzt man Einfach-Schwefelkalium oder kohlens. Kali mit überschüssigem Schwefel in einem Porcellantiegel zusammen (4) und erhitzt man bei gleichbleibender Temperatur bis zum Constantbleiben des Gewichtes, so entsteht

(1) Laboratory I, 56; Zeitschr. Chem. 1867, 411; Zeitsch. anal. Chem. VI, 422. — (2) Pogg. Ann. CXXXI, 380; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 371; Chem. Centr. 1867, 993; Bull. soc. chim. [2] VIII, 167. — (3) Jahresber. f. 1861, 122; f. 1862, 127. — (4) Das Zusammenschmelzen geschah unter Zuleitung von trockener Kohlensäure durch den durchlöcherten Tiegeldeckel. Die entstandene Schweflungsstufe wurde — unter der Annahme, dafs der vierte Theil des angewandten Alkalis in schwefels. Salz übergegangen sei — aus dem Gewichte des erhaltenen Productes erschlossen.

Schwefelverbind. des Kaliums und Natriums.

bei möglichst niederer Temperatur (bis höchstens 600°) *Kaliumpentasulfid*, in Dunkelrothglühhitze (bis 800°) *Tetrasulfid*, und in Hellrothglühhitze (bis 900°) *Trisulfid*; von Natrium wird in dunkler Rothgluth das *Trisulfid* erhalten. Wendet man nicht den Schwefel, sondern das kohlens. Alkali im Ueberschufs an, so bildet sich schon bei den niedrigsten Temperaturen Kalium- oder Natrium-Trisulfid. Durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühendes schwefels. Kali erhielt Schöne nicht das Tetrasulfid, das hierbei nach Berzelius entstehen soll, sondern niedrigere Stufen, annähernd der Formel K_4S_7 entsprechend. Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf rothglühendes kohlens. Kali bildet sich zuerst Sulfocarbonat als geschmolzene, dünnflüssige klare rothe Schichte, nach der Gleichung $2K_2ƟO_3 + 3ƟS_2 = 2K_2ƟS_3 + 3ƟO_2$. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt dasselbe in Trisulfid und Kohle: $2K_2ƟS_3 = 2K_2S_3 + Ɵ_2$. Das Trisulfid wird folglich nach diesem Verfahren nur mit Kohle gemengt erhalten. Bei dem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über glühendes schwefels. Kali ist die Zusammensetzung des Productes schwankend und sowohl von der Schnelligkeit des Gasstroms als von der Temperatur abhängig. Das von Berzelius auf diesem Wege erhaltene Sulfid K_4S_7 betrachtet Schöne daher als ein durch theilweise Zersetzung des Tetrasulfides entstandenes Gemenge. Ebenso geben auch die übrigen von Berzelius vorgeschriebenen Darstellungsweisen bei anderen Temperaturen abweichende Resultate. Das Verhalten der höheren Sulfide in der Weifsglühhitze läfst sich nicht genauer untersuchen, da sie bei dieser Temperatur alle Gefäfse angreifen, es scheint daher auch zweifelhaft, ob das Kaliumtrisulfid in der Weifsglühhitze, wie Berzelius angiebt, wirklich in Bisulfid übergeht. Ueber das Letztere scheint Schöne keine weiteren Versuche angestellt zu haben. Auf nassem Wege erhielt Derselbe die folgenden Verbindungen. *Kaliummonosulfid* (1)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 116.

krystallisirt bei dem Verdunsten einer zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigten Kalilösung im Vacuum in zerfliefslichen vierseitigen durch Abstumpfungen modificirten, zuweilen tafelförmig ausgebildeten Prismen. Die Zusammensetzung dieser Krystalle, deren Bildung durch niedrige Temperatur begünstigt wird, entspricht der Formel $K_2S + 5H_2\Theta$ oder $K_2H_2S\Theta + 4H_2\Theta$; sie scheinen dieselbe Verbindung zu sein, welche Berzelius als krystallisirtes Sulfhydrat beschrieb (1). Im Vacuum oder beim Erhitzen auf 150° hinterlassen sie das Hydrat $K_2S + 2H_2\Theta$; in höherer Temperatur scheinen sie fast den ganzen Wassergehalt, ohne Verlust an Schwefelwasserstoff abzugeben (eine genaue Bestimmung war wegen der Corrosion des Glases durch die schmelzende Verbindung nicht möglich). Gewässertes *Kaliumsulfhydrat*, $K_2H_2S_2 + H_2\Theta$, krystallisirt bei dem Verdampfen der vollkommen mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösungen im Vacuum in gut ausgebildeten farblosen durchsichtigen Rhomboëdern mit glänzenden Flächen. Sie sind zerfliefslich, verändern sich aber im Vacuum sowie beim Erhitzen auf etwa 170° nicht und geben ihr Krystallwasser erst zwischen 175 und 200° ab, wobei sie ihre Form beibehalten, ihre Durchsichtigkeit aber einbüfsen. Das wasserfreie Sulfhydrat schmilzt in dunkler Rothgluth zu einer leicht beweglichen gelblichen Flüssigkeit, die sich allmälig dunkler färbt und beim Erkalten zu einem fleischroth gefärbten Kuchen von krystallinischer Structur erstarrt. Die Lösungen des Sulfhydrates reagiren alkalisch und entlassen beim Kochen die Hälfte ihres Schwefelwasserstoffgehaltes mit ziemlicher Leichtigkeit. Aber auch die Lösung des Monosulfides, selbst wenn sie freies Kali enthält, wird in der Siedehitze langsam zersetzt und scheint nach der Gleichung $K_2H_2S\Theta + H_2\Theta = K_2H_2\Theta_2 + H_2S$ zuletzt reines Kalihydrat hinterlassen zu können. — Die Polysulfide er-

Schwefelverbind des Kaliums und Natriums.

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl. II, 32.

Schwefelverbind. des Kaliums und Natriums.

hielt Schöne durch Kochen der Lösungen des Sulfides oder Sulfidhydrates bei Luftabschlufs mit der berechneten Menge von Schwefel. Das *Kaliumtetrasulfid* krystallisirt aus seiner Lösung im Vacuum in Aggregaten dünner orangerother Blättchen. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht der Formel $K_2S_4 + 2H_2O$. Sie sind sehr hygroscopisch und leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich. In der Wärme schmelzen sie zuerst in ihrem Krystallwasser, verlieren dasselbe später und hinterlassen zuletzt unter Verlust von Schwefelwasserstoff und Schwefel einen geflossenen braunen Rückstand. Das Hydrat, $K_2S_4 + 8H_2O$ wird aus der concentrirten Lösung des Tetrasulfides und des Pentasulfides durch Zusatz von 90 procentigem Alkohol als bräunlich-rothes Oel abgeschieden und zwar aus dem Pentasulfid unter Freiwerden von Schwefel, welcher von dem in der alkoholischen Lösung zurückbleibenden Sulfid aufgenommen wird. In Berührung mit absolutem Alkohol bilden sich in jenem Oel prismatische Krystalle aus, welche das vorhergehende Hydrat zu sein scheinen. Das *Kaliumpentasulfid* wurde nicht in fester Form erhalten. Schöne bestätigt, dafs die Lösung desselben durch anhaltendes Kochen unter Bildung von Schwefelwasserstoff und unterschwefligs. Salz zersetzt wird, wahrscheinlich nach der Gleichung $K_2S_5 + 3H_2O = K_2S_2O_3 + 3H_2S$, und dafs sie in der Siedehitze noch Schwefel aufnimmt, der sich beim Erkalten in mikroscopischen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Octaëdern abscheidet.

Sättigt man eine Lösung von Natriummonosulfid in der Siedehitze mit Schwefel, und mischt man die im Vacuum bis zur Syrupdicke concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol, so krystallisirt bei niedriger Temperatur nach einiger Zeit gewässertes *Natriumtetrasulfid*, $Na_2S_4 + 6H_2O$, in hellgelben aus glänzenden Krystallblättchen bestehenden Warzen, welche sehr hygroscopisch sind, sich leicht in Wasser, schwieriger in absolutem Alkohol lösen und aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt

werden. Sie schmelzen bei 25° zu einer rothen dicklichen Flüssigkeit und verlieren bei 100 bis 120° zwei Drittel ihres Wassergehaltes. Das hierbei zurückbleibende Hydrat, $Na_2S_4 + 2 H_2O$, schmilzt bei stärkerem Erhitzen, giebt unter Aufkochen Wasser und Schwefelwasserstoff aus und hinterläſst nach dem Glühen ein zähes schwarzes Fluidum, das bei dem Erkalten zu einer gelblich-rothen Substanz, einem Gemenge von Polysulfid und schwefels. Salz erstarrt. Wurde jene syrupdicke Lösung, von welcher ein Theil zur Abscheidung des Tetrasulfides gedient hatte, für sich im Vacuum weiter verdampft, ohne sie mit Alkohol zu mischen, so lieferte sie bei niedriger Temperatur groſse zerflieſsliche nierenförmige Krystallaggregate von der Zusammensetzung $Na_2S_5 + 6 H_2O$. Da indessen aus der Mutterlauge dieser Krystallisation durch Alkohol wieder das Hydrat des Tetrasulfides, $Na_2S_4 + 6 H_2O$, ausgeschieden wurde, so erscheint es zweifelhaft, ob dieselbe wirklich als krystallisirtes Pentasulfid oder [wie bei den correspondirenden Baryum- und Strontiumsulfiden (1)] als eine Mischung von Tetrasulfid und Schwefel zu betrachten ist.

Schwefelverbind. des Kaliums und Natriums.

A. Vogel (2) hat die Löslichkeit einiger Salze in Glycerin vom spec. Gew. 1,225 bestimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur (genauer ist diese nicht angegeben) erfordert

Löslichkeit von Kali- und Natronsalzen in Glycerin.

1 Th.	KO, CO_2	KO, NO_5	KO, SO_3	$NaO, 2 BO_3 + 10 HO$.
Th. Glycerin	13,5	10	76	14,7*).

*) Die Löslichkeit ist aus dem Procentgehalt der Lösung und dieser (x) aus den spec. Gewichten des Glycerins (a), des Salzes (b) und der Lösung (c), nach der Formel $x = \frac{100 b(c-a)}{c(b-a)}$ berechnet.

E. Reichardt (3) fand eine in dem Condensator einer Dampfmaschine gebildete Ablagerung aus fast reinen Kalkspathrhomboëdern bestehend, die bis zu 1 Millim. Seite hatten.

Calcium. Kohlens. Kalk.

(1) Jahresber. f. 1861, 126; f. 1862, 129. — (2) N. Repert. Pharm. XVI, 567; Zeitschr. Chem. 1867, 782. — (3) Arch. Pharm. [2] CXXIX, 243.

Schwefels. Kalk.

Ein Kesselstein aus einem mit Seewasser gespeisten Dampfkessel ergab bei A. Völcker's (1) Untersuchung:

Fe_2O_3, Al_2O_3*)	CaO	MgO	SO_3	Cl	Lösliche SiO_3	Fl
0,64	30,05	16,72	42,60	0,90	0,06	Spur

Alkalien und Verlust	Gebundenes Wasser	Feuchtigkeit
0,54	7,48	1,01

*) Mit Spuren von Phosphorsäure.

Im Wesentlichen bestand diese Incrustation demnach aus wasserfreiem schwefels. Kalk (72,42 pC.) und Magnesiahydrat (24,24 pC.) ohne eine Spur von kohlens. Salzen.

Bei dem Verdampfen einer wässerigen Lösung von Gyps und doppelt kohlens. Magnesia wird in Folge des Zerfallens der letzteren auch der schwefels. Kalk unter Bildung von kohlens. Kalk und schwefels. Magnesia zerlegt. T. St. Hunt (2) hat nun gefunden, dafs der schwefels. Kalk aus solchen Lösungen unverändert krystallisirt, wenn das Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre erfolgt. Er sieht hierin die Erklärung des vergesellschafteten Auftretens von Gyps und Dolomit.

A. H. Church (3) hat die zahlreichen über die Löslichkeit des schwefels. Kalks vorliegenden Angaben (4) durch einige Bestimmungen mit natürlichem reinem Gyps controlirt. Es erforderte

	bei 18°,7	14°,2	20°,2	21°,2	18°,7
1 Th. CaO, SO_3 + 2 HO	443	447	421	419 Th. Wasser;	445 Th. mit Kohlensäure gesättigtes Wasser.

Chlorkalk.

J. Kolb (5) hat Studien über das Verhalten und die Constitution des Chlorkalks veröffentlicht. Der concentrir-

(1) Rep. 35 Br. Assoc., Notices and Abstracts 39; J. pr. Chem. CI, 497. — (2) Compt. rend. LXIV, 815; Instit. 1867, 146; Bull. soc. chim. [2] VIII, 181. — (3) Laboratory I, 418; Zeitschr. Chem. 1867, 735; Bull. soc. chim. [2] IX, 308. — (4) Jahresber. f. 1866, 164. — (5) Compt. rend. LXV, 580; Ann. ch. phys. [4] XII, 266; Bull. soc. chim. [2] IX, 82; J. pharm. [4] VI, 350; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 89; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 55.

teste Chlorkalk, welchen Er durch Sättigen von trockenem Kalkhydrat mit Chlor erhielt, entsprach als Ganzes betrachtet der Formel 3 (CaO, HO) + 2 Cl = 2 (CaO, HO, Cl) + CaO, HO (1) (38,5 pC. bleichendes Chlor; 45,8 pC. Kalk; 24,7 pC. Wasser wurden gefunden). In diesem Producte sind das Wasser und sämmtlicher Kalk wesentliche Bestandtheile, die nicht ohne vollständiges Zerfallen der Verbindung entzogen werden können. Durch Wasser wird der feste Chlorkalk unter Abscheidung von Kalkhydrat gespalten. Aus den Erscheinungen bei successiver Behandlung mit kleinen Mengen von Wasser schliefst Kolb wie früher Fresenius (2), dafs der in Lösung gehende Antheil nach der Formel CaO, ClO + CaCl + 2 HO constituirt ist, während in dem trockenen Chlorkalk nach dem abweichenden Verhalten desselben gegen verschiedene Reagentien die Präexistenz der unterchlorigen Säure keine Wahrscheinlichkeit hat. Der feste Chlorkalk wird durch trocknes Chlor in der Kälte nicht verändert, der gelöste zerfällt damit nach der Gleichung (CaO, ClO + CaCl + 2 HO) + 2 Cl = 2 CaCl + 2 HO + 2 ClO in Chlorcalcium und freie unterchlorige Säure, welche, nachdem das überschüssige Chlor durch einen durchgeleiteten Luftstrom entfernt worden ist, abdestillirt werden kann. Trockener Chlorkalk zersetzt sich in der Wärme leicht und unter eigener Wärmeentwickelung in bekannter Weise in Chlorcalcium und chlors. Kalk, wobei das freiwerdende Wasser die Masse teigig macht; die Chlorkalklösung ist weniger leicht veränderlich (3). Auf den festen Chlorkalk wirkt directes Sonnenlicht langsam in derselben Weise wie Wärme, während es die Lösung unter Bildung von chlorigs. Salz zersetzt. Trockener Chlorkalk wird durch trockene Kohlensäure unter Entwicklung von Chlor vollständig zerlegt, während aus der wässerigen Lösung auch durch den gröfsten

Chlorkalk.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl. II, 206. — (2) Jahresber. f. 1861, 148. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 302.

Ueberschufs von Kohlensäure höchstens die Hälfte des Kalks gefällt wird und zwar unter Abscheidung von unterchloriger Säure, welche auf das zurückbleibende Chlorcalcium nicht einwirkt; dasselbe Verhalten zeigt auch der feste Chlorkalk an feuchter Luft, wonach bei der Anwendung desselben als Desinfectionsmittel für Luft das wirksame Agens nicht freies Chlor, sondern unterchlorige Säure ist. Kolb's weitere Angaben über das Verhalten des Chlorkalks zu Säuren und oxydirbaren Substanzen enthalten nur Bekanntes; bezüglich der von Ihm für die Analyse des Chlorkalks angewandten Verfahrens vgl. den analytischen Theil dieses Berichtes.

Magnesium. Verbindungen desselben.

J. Parkinson (1) hat das Verhalten des Magnesiums zu einigen einfachen Stoffen und Verbindungen untersucht und zwar mit Resultaten, welche von denen früherer Untersuchungen zum Theil erheblich abweichen. Nach Parkinson verbindet sich Magnesium im zertheilten Zustande bei bestimmten Temperaturen mit Schwefel, Phosphor und Arsen, zersetzt Kohlensäure, Kohlenoxyd, schweflige Säure, manche Kohlenwasserstoffe und Metalloxyde. Erhitzt man Magnesiumfeile in einer Verbrennungsröhre, die zur Aufnahme der Substanz mit Kugeln versehen und mit einem Wasserstoffapparat verbunden ist, im Wasserstoffstrom zum Dunkelrothglühen und läfst man geschmolzenen Phosphor zufliefsen, so erfolgt die Verbindung unter heftiger Wärme- und Lichtentwickelung (die Glasröhre kann dabei zertrümmert werden). Auch durch Erhitzen gleicher Theile von rothem Phosphor und Magnesiumfeile in einem enghalsigen Kolben wird das *Phosphormagnesium* erhalten. Es bildet eine homogene, sehr harte und spröde und selbst in der Rothglühhitze nicht schmelzbare Masse von dunkelbrauner bis stahlgrauer Farbe und zeigt auf dem faserig krystallinischen Bruch halbmetallischen Glanz. Es zersetzt Wasser

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 125, 309; Zeitschr. Chem. 1867, 241, 447; Chem. Centr. 1867, 879.

unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Magnesia und wird von Salzsäure gleichfalls unter lebhafter Entwickelung von Phosphorwasserstoff gelöst. In trockener Luft scheint es haltbar zu sein, in feuchter wird es (wie durch Wasser) rasch verändert und zerfällt schliefslich zu einem grauweifsen Pulver. Die Zusammensetzung dieses Phosphormagnesiums entspricht nach Parkinson der Formel PMg_3. Die von Blunt (1) als Phosphormagnesium beschriebene schwarze Substanz kann nach Seiner Ansicht nur ein Gemenge von Kohle, Magnesia und wenig Phosphormagnesium gewesen sein, da Phosphordampf auf dichtes Magnesium in der Dunkelrothglühhitze kaum einwirkt, Kohlensäure aber bei dieser Temperatur schon durch dasselbe zersetzt wird (s. u.). *Schwefelmagnesium* bildet sich, wenn man eine Mischung von Magnesiumfeile und Schwefel unter Ueberleiten von Schwefeldampf zum Dunkelrothglühen erhitzt (2). Es ist eine schwer schmelzbare, schwarzbraune schlackige Masse von glänzend stahlgrauem Bruch und zersetzt sich an feuchter Luft langsam unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. *Arsenmagnesium* bildet sich unter heftiger Einwirkung, wenn eine Mischung von Magnesiumfeile und Arsen im Wasserstoffstrom langsam zum Rothglühen erhitzt wird (3 Th. Magnesium nahmen ungefähr 6,2 Th. Arsen auf); es ist chocoladebraun, von schwachem Metallglanz und feinkörnigem Bruch, sehr spröde und schwer schmelzbar, an der Luft schnell zu einem braunen Pulver zerfallend. — In Kohlenoxydgas und Kohlensäure verbrennt das zum Rothglühen erhitzte Magnesium mit starker Lichtentwickelung und unter Abscheidung von Kohle; auch schweflige Säure wird unter gleichen Bedingungen (wahrscheinlich unter Bildung von Magnesia und Schwefelmagnesium) zerlegt. Auf Grubengas scheint das Magnesium in der Glühhitze nicht erheblich einzuwirken;

(1) Jahresber. f. 1865, 178. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 192.

aus Benzoldampf nimmt es bei so hoher Temperatur Kohle auf und wird schwarz und spröde. Kalk, Thonerde, Chromoxyd und Titansäure zerlegt es in der Glühhitze unter Feuererscheinung und unter Abscheidung von Substanzen, welche mit Wasser oder Salzsäure Wasserstoff entwickeln und an der Luft erhitzt verbrennen, aber ebensowenig als die im Vorhergehenden angeführten Producte von Parkinson genauer untersucht sind. Aus kohlens. Salzen wird Kohle abgeschieden (aus kohlens. Magnesia ein schwarzbraunes Pulver); Kieselsäure giebt je nach dem Mengenverhältniſs, in welchem sie mit Magnesia erhitzt wird, verschiedene braune bis schwarze Producte, welche Gemenge von Siliciummagnesium und kiesels. Magnesia zu sein scheinen. Solche Gemenge entstehen auch bei dem Contakt des glühenden Magnesiums mit Glas oder mit anderen Silicaten.

Magnesium-Legirungen.

Parkinson (1) hat ferner die Legirungen des Magnesiums mit einer Reihe von Metallen dargestellt und zwar durch Schmelzen in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom oder in gröſserem Maſsstabe und mit schwer schmelzbaren Metallen durch Schmelzen im Thontiegel unter einem aus gleichen Theilen Fluſsspath und Kryolith, oder aus 1 Th. Fluſsspath und 2 Th. Chlornatrium bestehenden Fluſs (das Magnesium muſs seines geringen spec. Gew. wegen mit Draht an einem eisernen Stabe befestigt und in das geschmolzene Metall eingerührt werden). Sämmtliche Magnesiumlegirungen sind sehr spröde, etwas härter als die zusammensetzenden Metalle, in der Farbe denselben nahestehend, von körnigem oder krystallinischem Bruch; ihrer leichten Veränderlichkeit wegen scheinen sie keiner praktischen Anwendung fähig zu sein. Parkinson erhielt die Legirungen mit Natrium, Aluminium, Cadmium, Zink, Blei, Wismuth, Zinn, Antimon, Quecksilber, Silber, Gold

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 117; Zeitschr. Chem. 1867, 241; J. pr. Chem. CI, 375; Instit. 1867, 360; N. Arch. ph. nat. XXIX, 242.

und Platin, ferner eine Wismuth-Kupfer-Magnesium-, eine Kupfer-Gold-Magnesium- und eine Nickel-Kupfer-Magnesiumlegirung. Eisen, Kobalt und Nickel liefsen sich nicht für sich mit Magnesium legiren, Zink nur durch Zusammenschmelzen im Wasserstoffstrom und Aluminium nur durch Schmelzen in einem mit Magnesia ausgefütterten Tiegel. Bezüglich der Angaben von Parkinson über die äufsere Erscheinung aller dieser Legirungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Cerium.

Wöhler (1) erhielt metallisches Cerium nach folgendem Verfahren. Eine salzs. Lösung des gewöhnlichen (durch Glühen der gemengten oxals. Salze dargestellten) braunen Ceroxydes wurde mit ungefähr gleichviel Chlorkalium und Salmiak gemischt, zur Trockne verdampft, bis zur Verjagung des Salmiaks erhitzt und geschmolzen. Die erstarrte (in Wasser klar lösliche) Schmelze wurde zerkleinert, noch warm mit Stücken von Natrium gemengt in einen zum Glühen erhitzten Thontiegel geschüttet und nach eingetretener Reaction noch bis zum Verschwinden der Natriumflamme (aber nicht stärker) erhitzt. Die erkaltete Masse enthielt viele kleine Metallkügelchen, die sich nach dem Zerschlagen auslesen oder durch Auslaugen mit kaltem Wasser isoliren liefsen; reichlicher und gröfser (theilweise 50 bis 60 Milligramm schwer) wurden dieselben erhalten bei Anwendung von Natrium in einem Stück, das auf den mit Chlorkalium bedeckten Boden des glühenden Tiegels gelegt und mit der zerkleinerten Salzmasse überschüttet wurde. Das so dargestellte Metall, das im Wesentlichen aus Cerium zu bestehen scheint, hat eine zwischen der des Eisens und Blei's liegende Farbe und auf polirten Schnittflächen lebhaften Glanz, der an der Luft unter blauem Anlaufen verschwindet. Es ist geschmeidig, läfst sich aus-

(1) Aus Nachrichten der K. Societät der Wissenschaften zu Göttingen 1867, Nr. 22 in Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 251; Zeitschr. Chem. 1868, 175; Ann. ch. phys. [4] XIII, 505; Bull. soc. chim. [2] IX, 463; Phil. Mag. [4] XXXV, 454; Sill. Am. J. [2] XLV, 254.

Cerium. platten und fast wie Blei schneiden; sein spec. Gew. ist ungefähr = 5,5 bei 12°. Vor dem Löthrohr zum Glühen erhitzt, verglimmt das geschmolzene Metall zu braunem Oxyd, bei stärkerem Erhitzen verbrennt es explosionsartig mit dem glänzendsten Funkensprühen; das pulverige nicht geschmolzene Metall entzündet sich schon unter 100°. Mit Wasser giebt es nur in der Siedehitze eine schwache Wasserstoffentwickelung, von Salzsäure wird es unter heftiger Einwirkung gelöst, von concentrirter Salpetersäure in hellbraunes Oxyd verwandelt, von verdünnter leicht gelöst; das weifse Salz, welches nach dem Verdunsten dieser Lösung zurückbleibt, hinterläfst nach dem Glühen hellbraunes Oxyd von den Eigenschaften des Ceroxydes. Die Schmelze, in welcher die Metallkugeln enthalten sind, löst sich in Wasser unter Entwickelung von übelriechendem Wasserstoffgas und unter Abscheidung eines dunkel purpurfarbenen schimmernden Pulvers, das durch Abschlämmen isolirt werden kann und durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure von beigemengtem pulverigem Metall und von grauem Oxyd oder basischem Salz zu befreien ist (das hierbei entwickelte Wasserstoffgas ist in Folge eines Siliciumgehaltes zuweilen selbstentzündlich). Diese aus glänzenden Krystallblättchen bestehende Substanz ist ein basisches Chlorür von der Formel $CeCl + 2CeO$, wahrscheinlich mit einem gewissen Gehalt an Lanthan und Didym. Sie färbt sich über der Gasflamme erhitzt unter Entwickelung von Salzsäure zuerst gelblich, später hellbraun.. Von concentrirter heifser Salzsäure wird sie kaum angegriffen, von concentrirter Salpetersäure langsam zu einer farblosen Lösung aufgenommen und durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwickelung von Salzsäure in eine weifse ohne Farbe in Wasser lösliche Masse verwandelt. — Wöhler führt noch an, dafs die wässerige Lösung der oben genannten Schmelze mit Oxalsäure einen weifsen Niederschlag giebt, der nach dem Glühen ein hellbraunes Oxyd hinterläfst, während die bei der Reinigung des Oxychlorürs erhaltene

salzs. Lösung blafsviolett ist und ein violettes oxals. Salz liefert, aus welchem durch Glühen ein Oxyd von dunklerer brauner Farbe erhalten wird.

Aluminium. Schwefels. Thonerdesalze.

H. Debray (1) machte Mittheilung über einige basische Thonerdesalze. Für den Niederschlag, welcher durch metallisches Zink aus einer Auflösung von Kalialaun unter Wasserstoffentwickelung sehr langsam (rascher, reichlicher und von krystallinischer Beschaffenheit, wenn die Einwirkung in einer Platinschale in der Siedehitze erfolgt) gefällt wird, fand Er die Formel $KO, SO_3 + 3[Al_2O_3, SO_3] + 9HO$. Derselbe ist fast unlöslich in concentrirter Salz- und Salpetersäure und wird nur von einer Mischung gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser angegriffen, er stimmt demnach in der Zusammensetzung und bis auf die krystallinische Beschaffenheit auch in seinen Eigenschaften mit dem Löwigit (2) überein. Bei mehrtägiger Digestion von fein gepulvertem kohlens. Kalk mit überschüssiger Alaunlösung entsteht ein feinpulveriger Niederschlag von der Formel $4 Al_2O_3, 3 SO_3 + 36 HO$, der ebenfalls krystallinische Beschaffenheit hat, sich aber von dem vorhergehenden durch seine leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren (selbst in heifser Essigsäure) unterscheidet. Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung wird als durchsichtige Gallerte bei längerer Einwirkung von Zink auf eine Lösung von schwefels. Thonerde in der Kälte erhalten und bleibt nach dem Trocknen in durchsichtigen Stückchen von glasigem Bruch zurück. Erhitzt man Zink mit der Lösung der schwefels. Thonerde in einer Platinschale zum Sieden, so bildet sich allmälig ein körniger, in verdünnten Säuren gleichfalls leichtlöslicher Niederschlag (gegen 100° getrocknet) von der Formel $5 Al_2O_3, 3SO_3 + 20HO$.

Silicium.

Die merkwürdigen von Buff und Wöhler (3) im

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 9; Zeitschr. Chem. 1867, 228; Chem. Centr. 1867, 859. — (2) Jahresber. f. 1861, 1024. — (3) Jahresber. f. 1857, 166.

Siliciumchloroform.

Jahre 1857 entdeckten Siliciumverbindungen, deren Zusammensetzung seit jener Zeit ein Gegenstand der Discussion und des Zweifels gewesen ist, sind von Friedel und Ladenburg (1) auf Grund theoretischer Vorstellungen einer neuen Untersuchung unterworfen worden, welche über ihre Constitution den befriedigendsten Aufschlufs geliefert hat. Es gelang diesen Chemikern zunächst, den nach Buff und Wöhler dargestellten Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff, $3\,SiCl + 2\,HCl$, welchem Wöhler (2) später die Formel $Si_6Cl_{10}H_4$ beigelegt hatte ($Si = 14$), durch oft wiederholte fractionirte Destillation in einen zwischen 35 und 37°, und einen zwischen 55 und 60° siedenden Antheil zu zerlegen, von welchen der letztere Chlorsilicium ist, der erstere aber die von Buff und Wöhler entdeckte Verbindung im reinen Zustande darstellt. Die Analyse derselben ergab die Formel $SiHCl_3$, ($Si = 28$) mit welcher auch die Dampfdichte (gefunden 4,64, berechnet 4,69) übereinstimmt. Diese reine, von Friedel und Ladenburg als *Siliciumchloroform* bezeichnete Verbindung besitzt alle die wesentlichen Eigenschaften, welche Buff und Wöhler für die von Ihnen untersuchte Substanz beschrieben hatten; ihr mit Luft gemengter Dampf entzündet sich schon bei der Annäherung eines heifsen Körpers. Von dem Siliciumchlorid, welchem sie im Aussehen und Geruch ähnlich ist, unterscheidet sie sich sogleich dadurch, dafs sie von Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt wird. Mit Chlor zerfällt das Siliciumchloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach der Gleichung $SiHCl_3 + Cl_2 = SiCl_4 + HCl$; Brom scheint erst bei 100° einzuwirken. Das weifse Oxyd, welches bei der Zersetzung des Siliciumchloroforms durch Wasser entsteht und von Buff und Wöhler als Siliciumoxydhydrat,

(1) Compt. rend. LXIV, 359; Bull. soc. chim. [2] VII, 322: N. Arch. ph. nat. XXVIII, 364; J. pr. Chem. CI, 273; Zeitschr. Chem. 1867, 165; Chem. Centr. 1867, 577; Phil. Mag. [4] XXXIII, 451; Sill. Am. J. [2] XLIV, 105; ausführlicher Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 118. — (2) Jahresber. f. 1863, 207.

$3SiO, 2HO$, ($Si = 14$) beschrieben worden war, für welches aber Wöhler später die Formeln $Si_8H_5O_{10}$ oder $Si_6H_4O_{10}$ als wahrscheinlicher, Geuther (1) die Formel $2SiO_2, HO$ ($Si = 21$) als die allein richtige betrachtete, stellten Friedel und Ladenburg dar, indem Sie das reine Chlorür mittelst einer Röhre, die in einen Trichter endigte, langsam in auf 0° abgekühltes Wasser destillirten und den schnell abfiltrirten, mit eiskaltem Wasser gewaschenen Niederschlag zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, zuletzt bei 150° trockneten. Seine Zusammensetzung entspricht in diesem Znstande der Formel $Si_2H_2\Theta_3$. Die Bildung dieses Oxydes, welches die genannten Chemiker als *Siliciumameisensäureanhydrid* bezeichnen, erfolgt daher nach der Gleichung

Siliciumoxyd, sogenanntes.

$$2SiHCl_3 + 3H_2\Theta = \left.\begin{matrix}Si\Theta H\\ Si\Theta H\end{matrix}\right\}\Theta + 6HCl.$$

Siliciumwasserstoff.

Durch Zersetzung mit absolutem Alkohol liefert das Siliciumchloroform einen Aether von der Formel $SiH(\Theta_2H_5)_3\Theta_3$, welcher in Berührung mit Natrium in normalen Kieselsäureäthyläther und Siliciumwasserstoff zerfällt (vgl. den Bericht über organische Chemie). Der *Siliciumwasserstoff* wird auf diesem Wege vollkommen rein erhalten. Er bildet ein farbloses Gas, im Wesentlichen mit den von Buff und Wöhler beschriebenen Eigenschaften (2), doch ist er nicht bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck, sondern nur in gelinder Wärme oder unter niedrigerem Druck, sowie im mit Wasserstoff verdünnten Zustande entzündlich. Nähert man den über Quecksilber aufsteigenden Blasen des Gases eine heiße Messerklinge, so entzünden sie sich unter Explosion, wodurch das Quecksilber hinreichend erwärmt wird, um die Entzündung der nachfolgenden Blasen zu bewirken; auch im Eudiometer entzündet sich das Gas bei Luftzutritt, wenn die aufgehobene Quecksilbersäule 100 bis 150 MM. beträgt. Bei der

(1) Jahresber. f. 1865, 191. — (2) Jahresber. f. 1857, 166; f. 1858, 142.

Zersetzung mit Kalilauge liefert der reine Siliciumwasserstoff genau sein vierfaches Volum Wasserstoff, entsprechend der Gleichung $SiH_4 + 2\,KH\Theta + H_2\Theta = Si\Theta_3K_2 + H_8$; es ist ihm demnach die Formel SiH_4 beizulegen. Die Analogie dieser Verbindungen des Siliciums mit den entsprechenden des Kohlenstoffs zeigt die folgende Zusammenstellung :

Chloroform	(Nicht bekanntes) Ameisensäureanhydrid	Dreibasischer Ameisensäureäther*)	Methylwasserstoff
ΘHCl_3	$\left.\begin{matrix}\Theta\Theta H\\ \Theta\Theta H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta H\\ (\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	ΘH_4
Siliciumchloroform	Siliciumameisensäureanhydrid	Dreibasischer Siliciumameisensäureäther	Siliciumwassersoff
$SiHCl_3$	$\left.\begin{matrix}Si\Theta H\\ Si\Theta H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}SiH\\ (\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	SiH_4

*) Jahresber. f. 1854, 550; f. 1863, 484.

Kieselsäure. E. Fremy (1) hat in einer vorläufigen Notiz über einige Resultate berichtet, welche Er bei der Untersuchung der verschiedenen Modificationen der Kieselsäure erhalten hat. Fremy bezeichnet die in Kalilauge unlösliche Modification als Kieselsäure, die lösliche (aus Fluorsilicium durch Wasser als Hydrat gefällte) als Metakieselsäure und legt den Salzen derselben die folgende Constitution bei :

Kiesels. Salze	Metakiesels. Salze
	(Säurehydrat [3 SiO_3], 3 HO
SiO_3, RO, 2 HO	[3 SiO_3], RO, 2 HO
SiO_3, 2 RO, HO	[3 SiO_3], 2 RO, HO
SiO_3, 3 RO	[3 SiO_3], 3 RO.

Intermediäre Salze können bei beiden Säuren durch die Verbindung von Salzen der verschiedenen Reihen entstehen. Die durch Schmelzen von Quarz oder von metakiesels. Salzen mit überschüssigem Alkali zu erhaltenden kiesels. Salze der Alkalien sind krystallisirbar und werden durch Erhitzen nicht unlöslich; die metakiesels. Salze der Alkalien sind leicht löslich, unkrystallisirbar und im festen

(1) Compt. rend. LXIV, 243; Instit. 1867, 51; J. pharm. [4] V, 161; J. pr. Chem. CII, 60; Zeitschr. Chem. 1867, 239.

Zustand nur durch Ausfällen mit Alkohol zu erhalten; sie verlieren durch Glühen ihre Löslichkeit. Die aus den kiesels. Salzen durch Säuren abgeschiedene Kieselsäure soll im geglühten Zustande in alkalischen Flüssigkeiten (Genaueres ist nicht angegeben) unlöslich sein, die aus den metakiesels. Salzen isolirte dagegen auch nach dem Glühen ihre Löslichkeit bewahren.

Titan. Titansäure.

Ueber das Verhalten der Titansäure zu Glasflüssen und die Bildung der verschiedenen Modificationen der krystallisirten Titansäure s. S. 7 ff.

J. Tüttschew (1) hat im Anschluſs an die S. 205 angeführte Untersuchung die Hydrate der Titansäure einer Revision unterworfen. Für das aus dem Titan-Chlorphosphor durch Einwirkung von feuchter Luft erhaltene fand Er nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung des normalen Hydrates $TiH_4\Theta_4$ (gefunden 30,39 pC. Wasser, berechnet 30,51 pC.). Es geht bei 110 bis 120° unter Verlust von 15,50 pC. Wasser (berechnet 15,25 pC.) in das erste Anhydrid $TiH_2\Theta_3$ über. Im Aeuſseren und in seinen Eigenschaften ist das normale Hydrat dem durch Kochen mit Schwefelsäure erhaltenen ähnlich, für welches Tüttschew nach dem Trocknen über Schwefelsäure dieselbe Formel fand (30,13 pC. Wasser). Das letztere (b. Titansäure- oder Metatitansäurehydrat) hinterläſst aber bei 120° das Hydrat $Ti_8H_8\Theta_{10}$ (gef. Wassergehalt 22,32 pC., ber. 22,64 pC.); bei 140° das schon von Demoly beobachtete $Ti_3H_4\Theta_8$ (gef. 12,98 pC., ber. 12,77 pC. Wasser). Das durch Fällung mit Ammoniak erhaltene Titansäurehydrat, für welches Demoly die Formel $3\,TiO_2 + 5\,HO = Ti_3H_{10}\Theta_{11}$ aufgestellt hatte, fand Tüttschew nach dem Trocknen im Vacuum $= Ti_3H_6\Theta_9$ (gef. 25, 33 pC.; ber. 24,77 pC. Wasser). Bei 140° geht dasselbe in das Hydrat $Ti_3H_2\Theta_5$ über (gef. 9.38 pC. ber. 9,89 pC. Wasser). Tütt-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 111; im Auszug Bull. soc. chim. [2] VIII, 320.

Titansäure. schew schliefst aus diesen Resultaten, dafs die Bildung einer Reihe von Titansäurehydraten aus dem normalen nach der allgemeinen Gleichung

$$n(TiH_4O_4) - mH_2O = Ti_nH_{4n-2m}O_{4n-m}$$

erfolgt und dafs auf die so entstandenen Polytitansäuren dieselbe Betrachtungsweise anwendbar ist, welche Wurtz (1) für die Polysiliciumsäuren dargelegt hat. Wir stellen im Folgenden alle über die Hydrate der Titansäure bis vorliegenden und keineswegs übereinstimmenden Angaben zusammen.

	Alte Formel	Neue Formel	Beobachter
a Titansäurehydrat (durch Ammoniak gefällt)			
Lufttrocken	$TiO_2 + 3HO$	TiH_6O_5	Merz*)
„	$TiO_2 + 2HO$	TiH_4O_4	Merz*)
„	$3TiO_2 + 5HO$	$Ti_3H_{10}O_{11}$	Demoly**)
Im Vacuum getrocknet	$TiO_2 + HO$	$Ti_2H_6O_9$	Tüttschew
Ueber Schwefels. „	$TiO_2 + HO$	TiH_2O_3	Merz
Bei 60° „	$4TiO_2 + 3HO$	$Ti_4H_6O_{11}$	Merz
„ 100° „	$2TiO_2 + HO$	$Ti_2H_2O_5$	Demoly, Merz
„ 140° „	$2TiO_2 + HO$	$Ti_2H_2O_5$	Tüttschew
Ueber Schwefelsäure im Vacuum	$2TiO_2 + HO$	$Ti_2H_2O_5$	Rose***)
Bei 140° oder im Vacuum	$3TiO_2 + 2HO$	$Ti_3H_4O_8$	Demoly
b oder Metatitansäurehydrat (durch Kochen der schwefels. Lösung gefällt)			
Ueber Schwefelsäure getr.	$TiO_2 + 2HO$	TiH_4O_4	Tüttschew
Bei 120° getrocknet	$3TiO_2 + 4HO$	$Ti_3H_8O_{10}$	Tüttschew
Lufttrocken	$TiO_2 + HO$	TiH_2O_3	Merz
Ueber Schwefelsäure oder bei 60°	$2TiO_2 + HO$	$Ti_2H_2O_5$	Merz
Bei 140° getrocknet	$3TiO_2 + 2HO$	$Ti_3H_4O_8$	Demoly, Tüttschew
Bei 100° „	$3TiO_2 + HO$	$Ti_3H_2O_7$	Merz
Hydrat aus Titan-Chlorphosphor (S. 205), durch feuchte Luft gebildet			
Ueber Schwefelsäure getr.	$TiO_2 + 2HO$	TiH_4O_4	Tüttschew
Bei 110-120° getrocknet	$TiO_2 + HO$	TiH_2O_3	Tüttschew

*) Jahresber. f. 1866, 197. — **) Jahresber. f. 1849, 270. — ***) Ann. Ch. Pharm. LII, 268.

(1) Leçons de philosophie chimique, Paris 1864, 180 ff.

Verbindungen des Titanchlorides.

Die von Weber zuerst beobachtete Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Titansäure ist von Tüttschew (1) genauer untersucht worden. Sie erfolgt nach Ihm nur in der Wärme und liefert als einzige Producte Phosphoroxychlorid und eine neue feste Titanverbindung. Man erhält diese im reinen Zustande, indem man eine innige Mischung von 1 Mol. Titansäure (15 Grm.) und 3 Mol. Fünffach-Chlorphosphor (115 Grm.) in einer Retorte erhitzt und nach erfolgter Reaction noch längere Zeit erwärmt, um das gebildete Phosphoroxychlorid (mit einem kleinen Theil des festen Productes) zu verflüchtigen. Wendet man den Fünffach-Chlorphosphor in geringerer Menge an, so wird nicht alle Titansäure zersetzt. Die in der Retorte zurückbleibende neue Verbindung, welche Tüttschew als *Titanchlorphosphor* bezeichnet, ist eine citrongelbe undeutlich krystallinische Masse, deren Zusammensetzung der Formel $TiPCl_9 = TiCl_4 + PCl_5$ entspricht (2) und die demnach der von Casselmann (3) beschriebenen Verbindung des Zinnchlorides ($SnCl_4 + PCl_5$) analog ist; ihre Bildung scheint nach der Gleichung $TiO_2 + 3 PCl_5 = (TiCl_4 + PCl_5) + 2 POCl_3$ zu erfolgen. Sie löst sich in Aether ohne Zersetzung auf und bleibt bei dem Verdunsten der Lösung als gummiartige Masse zurück; auch von Phosphoroxychlorid wird sie in geringer Menge mit gelber Farbe gelöst, kann aber aus dieser Lösung durch Destillation nur schwierig wieder abgeschieden werden. Wasser (und feuchte Luft) zersetzen sie rasch. Bringt man die Verbindung neben Wasser und Aetzkalk unter eine Glocke, so hinterläſst sie nach einigen Tagen Titansäurehydrat, welches von Phosphorsäure vollkommen frei ist und nach längerem Stehen auch nur Spuren von Chlor enthält.

(1) In der Seite 15 angeführten Abhandlung. — (2) Zur Analyse wurde die Verbindung durch vieles Wasser zersetzt, die Titansäure durch Ammoniak gefällt und im Filtrat das Chlor und die Phosphorsäure bestimmt. — (3) Jahresber. f. 1852, 393.

Verbindungen des Titanchlorides.

Auch R. Weber (1) hat jetzt über die Verbindungen des Titanchlorides mit einigen anderen Chloriden weitere Mittheilung gemacht. Der von Tüttschew (S. 205) beschriebene *Titanchlorid-Fünffach-Chlorphosphor* bildet sich nach Weber direct beim Erhitzen einer Mischung der beiden Chloride oder wenn die Dämpfe derselben durch ein erhitztes Glasrohr geleitet werden; die Verbindung bleibt aber nach diesem Verfahren mit unverbundenen Chloriden gemengt. Im reinen Zustande erhält man sie durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von Dreifach-Chlorphosphor mit etwas überschüssigem Titanchlorid und schliefsliches gelindes Erhitzen im Chlorstrom, um den Ueberschufs des Letzteren zu verjagen. Nach Weber verflüchtigt sich die Verbindung beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen und verdichtet sich in der Kälte wieder zu einem gelben Pulver. Sie ist sehr hygroscopisch; in verdünnten Säuren löst sie sich zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit ein gelatinöser Niederschlag abscheidet. Auch *Titanchlorid-Phosphoroxychlorid*, $TiCl_4 + POCl_3$, bildet sich direct bei dem Eintropfen von Phosphoroxychlorid in überschüssiges Titanchlorid. Man erwärmt die erstarrende Mischung bis zum vollständigen Schmelzen und giefst nach dem Erkalten den flüssig gebliebenen Antheil von der Krystallmasse ab, welche die neue Verbindung darstellt. Sie ist farblos, leicht schmelzbar und sehr hygroscopisch. Eine Mischung von Titanchlorid und Chlorschwefel liefert in gleicher Weise durch Sättigen mit Chlorgas und schliefsliches gelindes Erwärmen des Productes in einem Chlorstrom *Titanchlorid-Schwefelchlorid*, $2[TiCl_4] + SCl_4$, als schwefelgelb gefärbtes Pulver, das durch stärkeres Erhitzen zerlegt wird, sehr zerfliefslich ist und sich in verdünnter Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure, Titansäure und Salzsäure auflöst. Die von

(1) Pogg. Ann. CXXXII, 452; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 312.

Rose beschriebene Verbindung (1) scheint nur ein Gemenge gewesen zu sein.

Titanjodid.

Titanjodid, TiJ_4, erhielt P. Hautefeuille (2) durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in Titanchlorid unter allmäligem Erhitzen bis zum Sieden und wiederholte Destillation des braunen Productes im Wasserstoffstrom, bis der Dampf keine violette Färbung mehr zeigte. Es bildet sich auch bei wiederholtem Durchleiten der Dämpfe von Titanchlorid und Jod mit Wasserstoff durch eine lange theilweise zur Dunkelrothgluth erhitzte Röhre, in deren kälterem Ende es sich mit Jod gemengt verdichtet; so dargestellt ist es schwieriger zu reinigen. Das reine Titanjodid bildet eine brüchige Masse von braunrother Farbe und Metallglanz; es schmilzt bei 150° zu einer braungelben Flüssigkeit, erstarrt erst unter 100° zu voluminösen Octaëdern, welche sich in einigen Tagen in seideglänzende Büschel von prismatischen Nadeln verwandeln. Es raucht an der Luft, geräth etwas über 360° ins Sieden und destillirt ohne Zersetzung. Die (bei 440° bestimmte) Dampfdichte wurde = 18,054 gefunden, während die berechnete normale 19,334 beträgt; der Dampf scheint daher bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur theilweise zu zerfallen. An der Luft verbrennt der überhitzte Dampf mit glänzender Flamme zu Jod und Titansäure. In Wasser löst sich das Titanjodid leicht und unter geringerer Wärmeentwickelung als das Chlorid; die Lösung bräunt sich an der Luft unter Abscheidung von Titansäurehydrat.

Tantal, Niob, Ilmenium. Tantalsäure.

Das spec. Gew. der reinen aus Tantalchlorid durch ammoniakalisches Wasser gefällten und schwach geglühten Tantalsäure fanden H. Sainte-Claire Deville und Troost (3) = 7,35.

(1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl. II, 445 — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 201; Zeitschr. Chem. 1867, 336; Chem. Centr. 1867, 878. — (3) In der auf S. 208 unter (1) angeführten Mittheilung.

Tantalchlorid.

Dieselben Chemiker haben (1) die Dampfdichte des Tantalchlorides (2) nochmals bestimmt und zwar mit einem vollkommen niobfreien Präparat, welches Delafontaine aus Tantalsäure bereitet hatte, die aus wiederholt umkrystallisirtem Fluortantalkalium abgeschieden war. Das niobfreie Tantalchlorid ist blafsgelb und krystallisirbar; es schmilzt bei 211°,3 und kocht (unter 753 MM. Druck) bei 241°,6. An feuchter Luft zersetzt es sich so schnell, dafs auch die zur Dampfdichtebestimmung angewandte Probe eine kleine Menge Tantalsäure enthielt, welche (wegen der unvollständigen Löslichkeit des Tantalchlorides in Kalilauge) nicht in Rechnung gezogen werden konnte. Die Analyse ergab

		Berechnet für $TaCl_5$(Ta = 182)
Ta	51,25	50,62
Cl	48,75	49,38

Die (bei 360° bestimmte) Dampfdichte wurde = 12,8 und in einem zweiten bei 440°, aber mit einer ungenügenden Menge von Substanz ausgeführten Versuch = 13,0 gefunden, während die für die Formel $TaCl_5$ = 2 Vol. (3) berechnete Dichte 12,5 beträgt. Bei achtmaligem Ueberleiten dieses Tantalchlorides in Dampfform über glühende (etwas niobhaltige) Tantalsäure änderten sich beide nicht (eine kleine Menge Niob ging in das Chlorid über); ein Tantaloxychlorid läfst sich demnach synthetisch nicht erhalten.

Auch R. Hermann (4) hat die Zusammensetzung des Tantalchlorides, für welches Er die Formel $TaCl_2$ als die richtige betrachtet (Ta = 68,8), nochmals mit folgendem Resultat bestimmt.

	Gefundene Zusammensetzung	Berechnet für $TaCl_2$ (5)
Ta	48,67	49,21
Cl	51,33	50,79.

(1) Compt. rend. LXIV, 294; Bull. soc. chim. [2] VIII, 173; Instit. 1867, 57; im Auszug N. Arch. ph. nat. XXVIII, 166; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 357; Zeitschr. Chem. 1867, 189. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 17; f. 1865, 211; f. 1866, 202. — (3) H_2O = 2 Vol. — (4) In der S. 209 unter (1) angeführten Abhandlung. — (5) Hermann giebt die unrichtig berechnete theoretische Zusammensetzung Ta 48,96; Cl 51,04 pC.

Constitution der Tantal- und Niobverbindungen.

Hermann (1) hat die von Marignac (2) aufgestellte Ansicht über die Constitution der Tantal- und Niobverbindungen kritisirt und Dessen Einwände gegen die Richtigkeit der Hermann'schen Resultate erwiedert. Er beharrt dabei, der Niobsäure die Formel NbO_3, der in den Columbiten angeblich enthaltenen niobigen Säure die Formel Nb_2O_3, sowie der Tantalsäure die Formel TaO_2(Ta = 68,8) beizulegen und giebt eine Zusammenstellung der analytischen Resultate, welche von verschiedenen Forschern für die Tantalverbindungen erhalten worden sind, nebst der für die Formel TaO_2 ausgeführten Berechnung.

Ilmensäuren, Niobsäure.

Auf diese Abhandlung, sowie auf eine Erwiederung von Marignac (3), welcher Hermann's Argumentation ungegründet und Dessen analytische Methoden fehlerhaft findet und zugleich die Nichtexistenz des Ilmeniums bespricht, und ferner auf eine abermalige Replik von Hermann (4) können wir nur hinweisen. Hermann kommt in dieser letzteren Notiz nochmals auf das Verfahren zur Prüfung der Niob- und Ilmensäure mittelst Zinn und Salzsäure zurück; Er giebt jetzt an, dafs ein Gemenge der Säuren des Niobiums und Ilmeniums wie reine Niobsäure eine blaue Lösung liefert, die aber an der Luft durch Grün in Braun übergeht. Reine Niobsäure giebt nach Ihm ferner mit Phosphorsalz in der inneren Flamme ein rein blaues, Ilmenium-haltige Säure dagegen ein braunes Glas. Mittelst dieser Reactionen hat Hermann gefunden, dafs in den Mineralien, welche niobige Säure enthalten, gewöhnlich auch Säuren des Ilmeniums vorkommen, und dafs reine Niobsäure bis jetzt noch unbekannt gewesen ist; auch die von Marignac untersuchte Säure soll zum gröfsten Theil

(1) Bull. de la société impériale des naturalistes de Moscou 1867, 270; J. pr. Chem. C, 385; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 398; Bull. soc. chim. [2] VIII, 171. — (2) Jahresber. f. 1865, 198, 210; f. 1866, 200. — (3) J. pr. Chem. CI, 459; Zeitschr. Chem. 1868, 91. — (4) J. pr. Chem. CII, 399.

Ilmensäuren, Niobsäure.

aus ilmeniger Säure bestanden haben. Nach Marignac sind dagegen die Farbenerscheinungen, welche bei der Behandlung der Niobsäure mit Zinn und Salzsäure auftreten, mit dem Concentrationsgrad der angewandten Säure und je nach der Anwesenheit kleiner Mengen fremder Metalloxyde wechselnd und daher keineswegs characteristisch.

Gemenge von Niobsäure und Titansäure.

Marignac (1) hat nun Seinerseits zur Begründung der Ansicht, dafs die vermeintlichen im Aeschynit enthaltenen Ilmensäuren nur Gemenge von Titansäure und Niobsäure sind, die Resultate Seiner Untersuchungen über die Trennung dieser beiden Säuren und über die Zusammensetzung des Aeschynits ausführlich dargelegt. Nach Seiner Beobachtung verlieren alle Reactionen, welche für die reine Niobsäure und Titansäure characteristisch sind, bei Gemengen dieser beiden Säuren ihre Anwendbarkeit. Die Lösung der Titansäure in concentrirter Schwefelsäure erfordert eine Verdünnung mit 5 bis 6 Volumen Wasser, um in der Siedehitze gefällt zu werden, die Lösung der Niobsäure kaum ein gleiches Volum Wasser. Löst man dagegen gleiche Mengen von Niobsäure und Titansäure in concentrirter Schwefelsäure, so tritt die Fällung der beiden Säuren ebenfalls erst nach Zusatz des 5 bis 6fachen Volums Wasser ein, und ebensowenig gelingt die Scheidung bei Anwendung verdünnterer Lösungen in niedrigerer Temperatur. Schmilzt man Titansäure (1 Th.) mit kohlens. Kali (10 Th. krystallisirtes doppelt kohlens. Salz), so bleibt bei der Behandlung der Schmelze mit kochendem Wasser die Säure bis auf etwa 1 pC. als unlösliches saures titans. Salz zurück; die Niobsäure giebt bei gleicher Behandlung, wenn genügend stark und anhaltend erhitzt wurde, ein in

(1) N. Arch. ph. nat. XXIX, 265; Ann. ch. phys. [4] XIII, 5; im Auszug J. pr. Chem. CII, 448; Zeitschr. Chem. 1867, 721. Das auf die Scheidung der Niobsäure von Titansäure Bezügliche auch Zeitschr. anal. Chem. VII, 106.

Wasser lösliches Product. Ein Gemenge von 20 Th. Titansäure und 80 Th. Niobsäure geht aber ebenfalls fast vollständig in Lösung und der geringe, etwa 6 pC. vom Gewicht der Säuren betragende Rückstand enthält Titansäure *und* Niobsäure. Aehnliche Resultate werden mit kohlens. Natron erhalten. Das mit kohlens. Kali und Titansäure dargestellte Schmelzproduct giebt mit verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme eine klare Lösung, die sich einige Tage unverändert erhält; die wässerige Lösung der Niobsäureschmelze wird durch verdünnte Schwefelsäure schon bei schwachem Erhitzen vollständig gefällt. Gemenge von Titansäure und Niobsäure geben dagegen je nach dem Verhältnifs der beiden Säuren wechselnde Resultate; eine solche 30 pC. Niobsäure enthaltende Mischung gab in der verdünnten schwefels. Lösung erst in der Siedehitze eine Fällung. Bei allen diesen Reactionen bestimmt die in dem Gemenge vorwiegende Säure das Verhalten der anderen, und eine Scheidung ist daher mittelst keiner derselben zu erreichen. Da aber bei dem Schmelzen mit kohlens. Alkali und nachheriger Behandlung mit Wasser die Menge des unlöslichen Antheils mit steigendem Titansäuregehalt zunimmt, und umgekehrt mit zunehmendem Gehalt an Niobsäure auch ein gröfserer Gehalt der Säure in Lösung geht, so hält Marignac ein hierauf gegründetes Verfahren unter Einhaltung bestimmter Bedingungen wenigstens zu einer annähernden Schätzung des Verhältnisses der beiden Säuren für geeignet. Er empfiehlt zu diesem Zweck etwa 0,5 Grm. der Mischung von Titan- und Niobsäure in einem Platintiegel mit dem 5fachen Gewicht kohlens. Natrons zuerst vorsichtig bis zum Schmelzen und dann etwa 3 Minuten über dem Gebläse zu erhitzen, den Tiegel und Deckel mit kochendem Wasser auszuwaschen, die bis auf das 1000fache der angewandten Säure verdünnte Flüssigkeit 10 Minuten im Sieden zu unterhalten und endlich nach 1- bis 2tägigem Stehen zu filtriren. Der ungelöste Antheil, welcher nach Marignac's Vermuthung die Titansäure in der Form des

Gemenge von Niobsäure und Titansäure.

Gemenge von Niobsäure und Titansäure.

Salzes Na_2O, $5 TiO_2$ und die Niobsäure als Na_2O, Nb_2O_5 enthält, wird nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen, das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat in der Siedehitze gefällt und ein nach längerem Kochen noch gelöst gebliebener Antheil durch Ammoniak abgeschieden. Die Resultate, welche Marignac nach diesem Verfahren erhielt, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (die Zahlen der letzten Columne sind aus dem gelöst gebliebenen Antheil berechnet).

Angewandte Säuremischung		Unlöslicher Rückstand	Gelöste Säure	In 100 Th. des unlöslichen Rückstandes enthaltene Säure
TiO_2	Nb_2O_5			
0	100	1,48	98,80	—
10,04	89,96	3,48	97,54	—
21,38	78,62	12,02	90,63	77,96
22,61	77,39	10,91	90,84	83,93
29,94	70,06	20,58	82,53	84,85
33,72	66,28	29,33	76,21	81,10
38,94	61,06	37,32	68,35	84,78
43,40	56,60	52,60	55,20	85,17
44,17	55,83	50,45	57,17	84,89
46,82	53,18	60,17	48,30	85,92
47,79	52,21	68,18	41,76	85,40
50,45	49,55	—	36,20	—
54,05	45,95	85,42	26,11	86,49
63,71	36,29	103,30	9,89	87,22
64,19	35,81	105,33	9,33	86,06
64,21	35,79	100,96	11,22	87,93
69,19	30,81	110,41	4,34	86,64
72,92	27,08	108,10	6,61	86,39
78,92	21,08	111,13	1,79	88,37
81,14	18,86	113,14	2,29	86,36
86,96	13,04	112,82	1,49	87,31
100	0	114,81	0,95	86,27

Der Vergleich mit diesen Werthen erlaubt den Niobsäuregehalt eines Gemenges von Titansäure und Niobsäure, wenn derselbe zwischen 30 und 75 pC. beträgt, ohne gröſseren Fehler als höchstens 5 pC. zu bestimmen; auſserhalb der angegebenen Grenzen sind dagegen die Resultate ohne nochmalige Prüfung der Producte nicht brauchbar. Zur Erleichterung des Vergleichs dient die folgende aus den vorhergehenden Daten berechnete Tabelle, welche nur die Gewichtsbestim-

mung des gelösten Antheils der Säure voraussetzt. Unter A ist die Menge der gelösten Säure für 100 Th. der angewandten Mischung, unter B der entsprechende Gehalt dieser Mischung an Niobsäure gegeben.

Gemenge von Niobsäure und Titansäure.

A	98,8	97,5	95	90	85	80	75	70	65
B	100,0	90	84	76,9	72,8	68,4	65,1	62,3	59,8
A	60	55	50	45	40	35	30	25	20
B	57,5	55,5	53,8	52,3	50,9	49,5	47,8	45,9	43,4
A	15	10	5	2,5	0,7				
B	40,4	36,3	30,0	21,5	0.				

Eine etwas genauere Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden Säuren beruht darauf, daſs die Reduction der Niobsäure durch Zink in verdünnter saurer Lösung bei Gegenwart von Fluormetallen nicht erfolgt, während die Titansäure unter allen Umständen reducirt wird und daher mittelst übermangans. Kali bestimmt werden kann. Man schmilzt 0,5 Grm. der Säure mit 1,5 Grm. saurem Fluorkalium bis zur Auflösung, löst die Schmelze durch Digestion in 250 CC. Salzsäure (spec. Gew. 1,025) und bringt die erkaltete Lösung mit einem Zinkstabe in einen zu verschlieſsenden Kolben, aus welchem der entwickelte Wasserstoff durch eine unter Wasser mündende Gasleitungsröhre entweichen kann. Nach 24 Stunden ist die Reduction der Titansäure erfolgt; man entfernt das Zink aus der blaſsgrün gefärbten Flüssigkeit und bestimmt die Menge des Titansesquioxydes mit einer titrirten Lösung von übermangans. Kali. Auch diese Methode liefert kein ganz genaues Resultat, da die Reduction der Titansäure in verdünnter Lösung nicht vollständig ist und keine äuſsere Erscheinung darüber Aufschluſs giebt, während mit stärkerer Säure auch die Niobsäure theilweise unter brauner Färbung reducirt werden kann. M a r i g n a c theilt eine Reihe von Bestimmungen nach diesem Verfahren mit; Er empfiehlt die mit Fluorkalium erhaltene Schmelze in Salzsäure von spec. Gew. 1,01 aufzulösen, wenn es sich um die Nachweisung kleiner Mengen von Titansäure in Niobsäure handelt, dagegen eine Säure von spec. Gew. 1,02

Gemenge von Niobsäure und Titansäure.

anzuwenden, wenn die Titansäure den Hauptbestandtheil des Gemisches bildet. Nach den beiden im Vorhergehenden beschriebenen Methoden hat Marignac nun das Säuregemenge untersucht, welches bei der Analyse des Aeschynits erhalten wird. (Vgl. den mineralogischen Theil dieses Berichtes.) Das spec. Gew. der geglühten Säuren betrug 2,465. 100 Th. derselben ergaben I. durch Schmelzen mit kohlens. Natron, Auskochen mit Wasser und Bestimmung des Rückstandes und des gelösten Antheils; II. durch Schmelzen mit saurem Fluorkalium, Lösen in Salzsäure und weitere Behandlung wie angegeben :

	I.		II.	
Nb_2O_5	55,6	56,3	60,2	58,4
TiO_2	44,4	43,7	39,8	41,6

Marignac vermuthet, dafs diese allerdings noch ungenügende Uebereinstimmung auf das Verhältnifs $2 Nb_2O_5 : 5 TiO_2$ deutet, welches 56,96 pC. Niobsäure und 43,04 pC. Titansäure erfordert. Die Kaliumfluordoppelsalze, welche aus diesen Säuren dargestellt wurden und nach der Reinigung durch fractionirte Krystallisation den gröfsten Theil derselben repräsentirten, stimmten in Krystallform, Löslichkeit, Zusammensetzung und allen anderen Eigenschaften vollkommen mit dem Titanfluorkalium und Nioboxyfluorkalium überein. Marignac schliefst daher, dafs die metallischen Säuren des Aeschynits sicherlich zum gröfsten Theil, wahrscheinlich aber ausschliefslich aus Titansäure und Niobsäure bestehen und dafs die Annahme einer neuen Säure in demselben keine Berechtigung hat.

Nioboxyde.

Das braune Oxyd, in welches die Niobsäure durch Einwirkung von Zink in stark saurer und concentrirter Lösung, sowie in weniger concentrirter bei Gegenwart von Fluorwasserstoff verwandelt wird, fand Marignac (1) (durch volumetrische Bestimmung mit übermangans. Kali) nach der Formel Nb_3O_5 zusammengesetzt. Die Zusammen-

(1) In der S. 210 angeführten Abhandlung.

setzung des blauen Oxydes, welches in möglichst neutralen und von Fluormetallen freien Lösungen durch Reduction entsteht, liefs sich nicht bestimmen.

Nioboxychlorid.

H. Sainte-Claire Deville und Troost(1) haben das Nioboxychlorid synthetisch dargestellt, indem Sie den Dampf von reinem Niobchlorid (Schmelzp. 194°, Siedep. 240°) zu oft wiederholten Malen über reine Niobsäure strömen ließen, die in einem Platinschiffchen in einer zum Rothglühen erhitzten Röhre enthalten war, durch welche gleichzeitig ein Strom von trockener Kohlensäure geleitet wurde. Die Niobsäure verschwand allmälig, und statt des schmelzbaren Niobchlorides $NbCl_5$ wurde eine weifse seidige, nicht schmelzbare und gegen 400° flüchtige Substanz mit allen Eigenschaften des Nioboxychlorides erhalten. Die Reaction erfolgt (wie bei der Bildung des Phosphoroxychlorides aus Phosphorsäureanhydrid und Phosphorchlorid) nach der Gleichung $Nb_2O_5 + 3\,NbCl_5 = 5\,NbOCl_3$; sie ist die umgekehrte von jener, nach welcher das Nioboxychlorid zerfällt, wenn es in indifferenten Gasen heftig geglüht wird (2).

Wolfram.

E. Zettnow (3) hat Beiträge zur Kenntnifs des Wolframs und seiner Verbindungen geliefert. Zur Darstellung der Wolframsäure fand Er Scheibler's Methode (4) am zweckmäfsigsten. Die ohne Zusatz von Salzsäure eingedampfte Lauge liefert eine reichliche Krystallisation des Salzes $NaO, WO_3 + 2\,HO$, das durch Umkrystallisiren rein erhalten wird; aus der Mutterlauge gewinnt man nach der Neutralisation durch Salzsäure und Verdunsten das saure Salz $3\,NaO, 7\,WO_3 + 16\,HO$, alle Niobsäure bleibt in dem in Wasser unlöslichen Antheil der Schmelze zurück. Der Versuch den gepulverten Wolfram durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz

Wolframsäure.

(1) In der S. 208 angeführten Mittheilung. — (2) Jahresber. f. 1865, 207. — (3) Pogg. Ann. CXXX, 16, 240; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 282, 385; Zeitschr. anal. Chem. VI, 229, 349; Bull. soc. chim. [2] VIII, 37, 174. — (4) Jahresber. f. 1861, 215.

Wolframsäure.

von Salpetersäure zu zersetzen, ergab kein günstiges Resultat, sofern bei dieser Behandlungsweise nur 12,8 pC. Wolframsäure, bei der Zersetzung durch Salz- und Salpetersäure dagegen 23 pC. erhalten wurden. Scheidet man die Wolframsäure aus dem Natronsalz nach Scheibler's Verfahren ab, so ist sie leichtlöslich in Ammoniak. Ein in Ammoniak nur schwierig, leicht aber in kohlens. Natron lösliches Hydrat entsteht, wenn man $1^1/_2$ Th. des neutralen oder 3 Th. des sauren Natronsalzes mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt (Glasgefäſse springen), unter Zusatz von etwas Salpetersäure bis zur beginnenden Verdampfung der Schwefelsäure im Sieden unterhält, hierauf mit Wasser verdünnt, auswascht (zuletzt ist dem Waschwasser etwas Schwefelsäure zuzusetzen, um das Durchfließen der Säure zu hindern) und nun den Rückstand abermals mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Verdampfen der letzteren erhitzt. Die gewaschene lufttrockene Säure ist hellcitrongelb mit einem Stich ins Grünliche. Ihr Wassergehalt beträgt, nach dem Trocknen

	bei 50°	120-130°	200°
	3,7 pC.	2,5 pC.	1,74 pC.
entspr. der Formel	$2 WO_3 + HO$	$3 WO_3 + HO$	$4 WO_3 + HO$;

durch Glühen nimmt sie eine hellere Farbe an. Wasserfreie krystallisirte Wolframsäure (1) erhielt Zettnow bei einem zur Reduction der Säure mittelst Wasserstoff angestellten Versuch, als die Entwickelung des Wasserstoffs zufällig nach kurzer Zeit unterbrochen wurde, in gelblich grün gefärbten mikroscopischen Quadratoctaëdern, welche in dem am stärksten erhitzten Röhrentheil am Besten ausgebildet waren, und deren spec. Gew. bei 17° 7,232 betrug (das der gefällten und geglühten amorphen Säure ergab sich bei derselben Temperatur = 7,160). — Zettnow macht ferner einige auf das analytische Verhalten der Wolfram-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 142.

säure bezügliche Angaben. Die Lösung des einfach-wolframs. Natrons wird durch schweflige Säure, Jodwasserstoff, Blausäure, Oxalsäure und Weinsäure nicht gefällt; jedoch hindern diese Säuren nicht die Fällung durch Mineralsäuren. Erhitzt man die Lösung der wolframs. Salze mit Essigsäure, so erzeugen Mineralsäuren (wie bei Anwesenheit von Phosphorsäure) keine Fällung mehr, diese tritt aber wieder ein, wenn die Lösung vorläufig mit Ammoniak neutralisirt wurde. Lösungen, welche 1 Th. Wolframsäure in 10000 Th. enthalten, geben mit Zink und Schwefelsäure nur noch eine spurweise blaue Färbung, werden aber durch Ferrocyankalium, essigs. Blei und Zinnchlorür noch gefällt oder getrübt; Lösungen mit 0,005 pC. Wolframsäure geben auch mit diesen nur eine schwache, bei der doppelten Verdünnung aber keine Reaction mehr (nur essigs. Blei bewirkt noch Opalisiren). Zur Bestimmung der Wolframsäure in löslichen neutralen Salzen empfiehlt Zettnow, ihre mit Essigsäure angesäuerte Lösung in der Siedehitze mit einer zehntelnormalen Lösung von essigs. Blei zu fällen. Der in Wasser fast absolut unlösliche Niederschlag (PbO, WO_3) scheidet sich gegen das Ende der Fällung rasch ab und wird schwer und krystallinisch; die Beendigung des Versuchs läfst sich daher mit Sicherheit durch Prüfung einer klar abfiltrirten Probe erkennen. Lösliche saure Salze sind zuvor durch Zusatz von kohlens. Natron in neutrale gewöhnliche wolframs. Salze zu verwandeln und dann mit Essigsäure schwach zu übersättigen; unlösliche Salze durch Schmelzen mit kohlens. Natron zu zerlegen. Der Versuch, die Wolframsäure durch Zink und Salzsäure zu reduciren und das erhaltene blaue Oxyd durch übermangans. Kali volumetrisch zu bestimmen, ergab wegen der Unmöglichkeit, stets dieselbe Oxydationsstufe zu erhalten, kein befriedigendes Resultat.

Wolframsäure.

Metallisches Wolfram erhielt Zettnow I. durch Reduction der Säure im Kohlentiegel in der Form gelblich-weifser Krystallblättchen (scheinbar quadratische Prismen mit Octa-

Wolframsäure.

eder und Endfläche) vom spec. Gew. 17,20 (bei 17°,5); II. durch Reduction mit Wasserstoff in der Weifsglühhitze (1) in quadratischen glänzenden Blättchen vom spec. Gew. .16,6; III. durch Reduction mit Wasserstoff in Hellrothglühhitze als dunkelbraunes undeutlich krystallinisches Pulver vom spec. Gew. 18,447 (bei 17° wie das vorhergehende); IV. durch Glühen von Wolframsäure mit Natrium unter einer Decke von Chlornatrium als amorphes schwarzbraunes Pulver (2), das sich beim Auswaschen und Trocknen theilweise oxydirte und an der Luft erhitzt noch unter der Rothglühhitze zu Wolframsäure verbrannte. Ein ähnliches amorphes Product wird auch beim Durchleiten eines starken electrischen Stromes durch glühend geschmolzenes einfach wolframs. Natron (3) erhalten (als Kathode dient der Platintiegel, welcher das geschmolzene Salz enthält, als Anode ein starker Eisendraht; Platindraht wird durch das ausgeschiedene Metall angegriffen und blättert sich ab), aber nur in geringer Menge und wahrscheinlich secundär durch die Einwirkung des abgeschiedenen Natriums. Beim Schmelzen der Wolframsäure mit Cyankalium unter Luftzutritt bildet sich nur wolframs. Kali, während Cyan entweicht.

Von der erheblichen Zahl wolframs. Salze, welche Zettnow dargestellt und analysirt hat, führen wir, da die meisten derselben bereits bekannt sind, nur die folgenden an. *Siebendrittelfach-wolframs. Kali*, $3 KO, 7 WO_3 + 8 HO$, krystallisirt mit diesem bis jetzt nicht beobachteten Wassergehalt (4) allmälig aus einer Mischung der Lösungen des $^7/_3$ fach wolframs. Natrons und überschüssigen salpeters. Kalis. Ein *Barytsalz* von der Formel $2 (BaO, WO_3) + 5 HO$ wird als zarter weifser Niederschlag erhalten, wenn man die mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung des

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 305; f. 1856, 372; ferner Jahresber. f. 1855, 372. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 184. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 335. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 216.

Wolfram-säure.

$^{7}/_{3}$ fachs. Natronsalzes so lange im Sieden unterhält, bis sie durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird, alsdann mit Chlorbaryumlösung versetzt und abermals zum Sieden erhitzt. Fast sämmtlicher Baryt geht in den Niederschlag über, der leicht durch das Filtrum fliefst und defshalb durch Decantiren auszuwaschen ist. Versetzt man die Lösung des $^{7}/_{3}$fach wolframs. Natrons mit so viel Phosphorsäure, dafs Salzsäure keine Fällung mehr erzeugt, und säuert nun mit Salzsäure stark an, so wird durch Zusatz von Chlorbaryum ein sehr feiner weifser Niederschlag von der Formel $BaO, 8 WO_3 + 8 HO$ gefällt, über dessen Eigenschaften aber Nichts angegeben ist; der gröfsere Theil des Baryts bleibt als metawolframs. Salz gelöst. *Wolframs. Cadmiumoxyd*, CdO, WO_3, erhielt Zettnow auf trockenem Wege nach dem von Geuther und Forsberg angegebenen Verfahren (1) als seideglänzendes hell canariengelbes aus mikroscopischen rhombischen Octaëdern bestehendes Pulver, zuweilen auch in gröfseren Krystallen von rother Farbe; das *Zinksalz*, ZnO, WO_3, z. Th. in farblosen, z. Th. in braun gefärbten (eisenhaltigen) Krystallen, welche, wie die des Cadmiumsalzes in ihrer Form dem (in rhombischen Prismen krystallisirenden) wolframs. Manganoxydul ähnlich sind. Von den sechs verschiedenen Eisenoxydul-Manganoxydul-Doppelsalzen, welche Geuther und Forsberg erhalten hatten, konnte Zettnow bei der Wiederholung von Deren Versuchen nur die in modificirten rhombischen Prismen krystallisirende Verbindung $MnO, WO_3 + 4 (FeO, WO_3)$ darstellen. Statt der übrigen erhielt Er nach der für dieselben vorgeschriebenen Darstellungsweise ein neues, scheinbar sehr beständiges Salz, $MnO, WO_3 + FeO, WO_3$, dessen gut ausgebildete (gewöhnlich mit krystallinischem Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd gemengte) Krystalle die Form des wolframs. Eisenoxyduls haben. Amorphes *wolframs. Blei-*

(1) Jahresber. f. 1861, 224; vgl. ferner Jahresber. f. 1862, 142.

Wolframsäure.

oxyd, PbO, WO_3, geht durch Schmelzen mit wolframs. Natron in ein sandiges krystallinisches Pulver über. Gefälltes *wolframs. Silber*, AgO, WO_3, ist für sich schmelzbar und erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, deren Höhlungen mit glänzenden quadratischen Prismen und Octaëdern ausgefüllt sind. Gleiche Atome von wasserfreiem schwefels. Kupferoxyd und wolframs. Natron geben durch Schmelzen ein Product, das bei der Behandlung mit Wasser ein hellbraunrothes krystallinisches durch Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd angreifbares Pulver von der Formel 2 (CuO, WO_3) + Cu_2O, WO_3 zurückläfst. Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframs. Natron mit 3 Th. Zinnchlorür und Behandeln der Schmelze mit Wasser werden braune Krystalle isolirt, die wolframs. Zinnoxydul zu sein scheinen und mit anderen krystallinischen Substanzen gemengt sind. — Zur Darstellung gröfserer Mengen von metawolframs. Baryt fand Zettnow das von Scheibler (1) angegebene Verfahren zweckmäfsig, jedoch mit der Modification, die durch Eintragen von Wolframsäurehydrat in die Lösung des wolframs. Natrons erhaltene, von dem gebildeten weifsen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit direct mit Chlorbaryum zu versetzen und den metawolframs. Baryt durch Umkrystallisiren zu reinigen. Jener weifse Niederschlag ist nach Zettnow nicht Wolframsäurehydrat, sondern natronhaltig und wahrscheinlich nach der Formel NaO, 3 WO_3 + 3 HO zusammengesetzt. Zur Darstellung kleiner Mengen von metawolframs. Baryt ist auch das folgende Verfahren anwendbar, welches darauf beruht, dafs die gewöhnliche Wolframsäure, wie durch Phosphorsäure, so auch durch eine Mischung von phosphors. Natron und Salzsäure in Metawolframsäure verwandelt wird. Man löst 42 Th. des $^7/_8$ fach wolframs. Natrons, 15 Th. gewöhnlichen phosphors. Natrons

(1) Jahresber. f. 1861, 219.

Wolframsäure.

und 15 CC. Salzsäure (spec. Gew. 1,12) in 100 CC. Wasser (1), erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, setzt derselben die wässerige Lösung von 9 Th. kryst. Chlorbaryum zu, filtrirt von dem entstehenden weifsen Niederschlag (dieser besteht aus dem Salz $BaO, 8WO_3 + 8HO$) ab und verdampft zur Krystallisation. Die Mutterlauge liefert durch starkes Concentriren abermals Krystalle, wie die ersten durch Umkrystallisiren zu reinigen. Der Wassergehalt des bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten Salzes entspricht der von Scheibler aufgestellten Formel, $BaO, 4WO_3 + 9HO$; für die aus heifsen Lösungen abgeschiedenen Krystalle fand Zettnow die Formel $2(BaO, 4WO_3) + 17HO$.

Auch F. Ullik (2) hat im Anschlufs an Seine Studien über Molybdänverbindungen einige Salze der Wolframsäure untersucht. Wird Wolframsäurehydrat mit einer Lösung von kohlens. Kali gekocht oder Wolframsäure mit kohlens. Kali geschmolzen und die Schmelze in Wasser gelöst, so krystallisirt aus der verdampften Lösung zuerst ein schwerlösliches Salz in glänzenden Nadeln, später aber *neutrales wolframs. Kali*, KO, WO_3, in kleinen sehr leicht löslichen Krystallen. Es ist wasserfrei, decrepitirt schwach beim Erhitzen, schmilzt erst in höherer Temperatur und erstarrt bei dem Erkalten zu einer Masse von schwachem Zusammenhang. An der Luft nimmt dieses Salz, das in allen seinen Eigenschaften wesentlich von der von Anthon (3) unter demselben Namen beschriebenen Verbindung ab-

(1) Die angegebenen Verhältnisse sind nach der Umsetzungsgleichung $8(3NaO, 7WO_3) + 6PO_5 + 5HO = 14(NaO, 4WO_3) + 5(2NaO, HO, PO_5) + PO_5$ berechnet, welche Zettnow aus einer quantitativen Prüfung des Vorgangs ableitet; ohne erheblichen Ueberschufs von Phosphorsäure bleibt die Zersetzung unvollständig. — (2) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 148; J. pr. Chem. CIII, 147; Chem. Centr. 1867, 988; im Auszug Wien. acad. Anzeiger 1867, 159. — (3) L. Gmelin's Handbuch der Chemie 4. Aufl., II, 480.

Wolframsäure.

weicht, rasch Kohlensäure unter Bildung eines sauren Salzes auf, das bei der Behandlung mit Wasser zurückbleibt. Jenes von Anthon erhaltene Salz ist nach Ullik ein Natron-Kalisalz von der Formel KO, 2NaO, $3WO_3$ + 14HO. Es wird durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Wolframsäure mit 1 Aeq. kohlens. Kali und 2 Aeq. kohlens. Natron und Lösen der Schmelze in Wasser, oder durch Kochen von Wolframsäurehydrat mit beiden Alkalien in dem angegebenen Verhältnifs (auch mit stark natronhaltiger Kalilauge) erhalten und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in hexagonalen, mit der sechsseitigen Pyramide und der basischen Endfläche combinirten Prismen. Es schmilzt noch unter der Glühhitze, erstarrt krystallinisch und ist in Wasser auch nach dem Schmelzen sehr leicht löslich. *Wolframs. Magnesia*, MgO, WO_3 + 7HO. Trägt man in eine zum Sieden erhitzte Mischung von kohlens. Magnesia und Wasser eine der Magnesia äquivalente Menge Wolframsäurehydrat allmälig ein, so löst sich dieses bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Magnesia vollständig auf (wasserfreie Säure wird nicht angegriffen). Aus der filtrirten Lösung scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten zuerst ein in kaltem Wasser fast unlösliches Magnesiasalz in Krusten ab; später krystallisirt das Salz von der angegebenen Formel in kleinen glasglänzenden, zuweilen zu warzenförmigen Drusen vereinigten luftbeständigen, in heifsem Wasser leichtlöslichen Prismen, die ihren Wassergehalt bei mäfsigem Erhitzen verlieren und einen unschmelzbaren Rückstand hinterlassen.

Bei dem Vermischen concentrirter Lösungen von wolframs. Kali und wolframs. Magnesia entsteht ein weifser krystallinischer in Wasser schwerlöslicher Niederschlag, welcher Kali, Magnesia, Wolframsäure und Wasser in nicht ganz constantem Verhältnisse, zuweilen auch kohlens. Salz enthält; ein ähnlicher Niederschlag, annähernd der Formel KO, MgO, $2WO_3$ + 6HO entsprechend, bildet sich auch beim Verdunsten einer verdünnten Lösung der

Wolframsäure.

beiden Salze. Nach der Abscheidung dieser pulverigen Verbindung wurden einmal unter nicht näher festgestellten Bedingungen Krystalle von der Zusammensetzung KO, MgO, $2 WO_3 + 2 HO$ erhalten. *Saures metawolframs. Natron*, NaO, $8 WO_3 + 12 HO$, bildet sich, wenn die wässerige Lösung des metawolframs. Natrons mit der zur Sättigung der Hälfte des Natrons erforderlichen Menge von Salpetersäure oder Salzsäure versetzt und die Lösung der Verdunstung überlassen wird. Es krystallisirt (am leichtesten bei Anwendung von Salzsäure) in grofsen luftbeständigen farblosen oder gelblichen anscheinend monoklinometrischen Krystallen von Glas- bis Wachsglanz, die in Wasser leicht löslich sind, sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen und in Lösung das Verhalten der metawolframs. Salze zeigen. Sie werden bei mäfsigem Erhitzen zu wasserfreiem Salz, welches in starker Glühhitze unter blaugrüner Färbung sintert. Ullik hat noch die Beobachtung gemacht, dafs die durch unorganische Säuren aus den Lösungen der wolframs. Salze gefällten Niederschläge stets kleine variirende Mengen der Basis des Salzes enthalten. In dem aus dem Natronsalz NaO, $2 WO_3 + 2 HO$ durch Salzsäure gefällten lufttrocknen betrug der Natrongehalt 0,59 bis 2,2 pC.; der aus dem Magnesiasalz gefällte bei 100° getrocknete enthielt 1,05 pC. Magnesia.

Zettnow (1) hat ferner einige auf Wolframoxydverbindungen bezügliche Beobachtungen gesammelt. Er erhielt *wolframs. Wolframoxydnatron*, NaO, $WO_3 + W_2O_5$, nicht nur nach Wright's Verfahren (2) (in kupferrothen Kryställchen, die sich erst beim Erhitzen goldgelb färbten), sondern auch bei dem Durchleiten eines electrischen Stromes durch geschmolzenes saures wolframs. Natron und zwar in gröfseren Krystallen neben den blauen Tafeln des wolframs. Biwolframoxydnatrons (3) (die letztere Verbindung

(1) In der S. 215 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1851, 347. — (3) Jahresber. f. 1860, 159; f. 1861, 222.

Wolframsäure- und Wolframoxydverbindungen.

scheint auch bei der Einwirkung von Eisendraht auf das geschmolzene Salz zu entstehen). — Leitet man einen starken electrischen Strom (von 6 großen Zink-Eisen-Elementen) durch geschmolzenes saures wolframs. Kali, so scheiden sich an dem negativen Pol (Platindraht; der Platintiegel dient als positiver Pol) Nadeln eines Kalisalzes ab, das durch abwechselndes Auskochen mit Natronlauge und Salzsäure von der anhängenden Salzmasse gereinigt und in mäßsiger Wärme (nicht viel über 100°) getrocknet, der Formel KO, $WO_3 + 4 WO_2$ entspricht. Es bildet quadratische, öfters mit einem Octaëder combinirte Prismen, die bis 10 MM. Länge und 1 MM. Dicke haben und in Farbe und Glanz dem sublimirten Indigo gleichen. Ihr spec. Gew. beträgt 7,60. Sie werden weder von Säuren (selbst Flußsäure), noch von wässerigen Alkalien angegriffen, und verglimmen in der Glühhitze an der Luft langsam unter Aufnahme von 5,33 pC. Sauerstoff und vollständiger Oxydation des Wolframoxydes (1). Auch Zink wirkt auf geschmolzene wolframs. Salze von der Formel 3 RO, 7 WO_3 mit Heftigkeit ein; das Natronsalz scheint hierbei eine neue (noch nicht untersuchte) Verbindung zu bilden.

Zettnow hat auch das Atomgewicht des Wolframs bestimmt. Er fand den Gehalt des reinen krystallisirten wolframs. Eisenoxyduls, FeO, WO_3 (2), an Eisenoxydul im

(1) Enthielte die Verbindung, wie das Scheibler'sche Natronsalz, blaues Wolframoxyd, so würden nur 3,57 pC. Sauerstoff aufgenommen werden. — (2) Das krystallisirte Eisensalz erhielt Zettnow nach dem von Geuther und Forsberg (Jahresber. f. 1861, 223) beschriebenen Verfahren und reinigte es nach dem Auslaugen und Abschlämmen durch successive Digestion mit Salzsäure und kohlens. Natron. Zur Bestimmung des Eisengehaltes wurde das Salz mit kohlens. Natron geglüht, das ausgewaschene Oxyd in Salzsäure gelöst und die reducirte Lösung mit übermangans. Kali titrirt (vgl. Jahresber. f. 1862, 602). Das Silbersalz wurde durch Fällung bei Ausschluß des Tageslichtes dargestellt. Bei 110 bis 120° getrocknet ist es wasserfrei, weiß, amorph und durch Chlornatrium oder Säuren leicht zersetzbar; nach dem Schmelzen erstarrt es krystallinisch mit gelber Farbe und wird durch Säuren nur schwierig angegriffen.

Mittel von 4 Versuchen = 23,68 pC., den Gehalt des wolframs. Silberoxyds, AgO, WO_3, an Silberoxyd im Mittel von 5 Versuchen = 50,017 pC., woraus sich (für H = 1) das Atomgewicht des Wolframs W = 92,038 und 91,924 ergiebt. Zettnow hält hiernach die Annahme der Zahl 92 (1) für berechtigt.

Molybdän. Molybdänsäure.

F. Ullik (2) hat die molybdäns. Salze (3) einer Revision unterworfen. Zur Darstellung der Molybdänsäure aus Gelbbleierz (von Bleiberg) verfuhr Derselbe in folgender Weise. Das gepulverte Erz wurde mit verdünnter Salzsäure von den reichlich vorhandenen kohlens. Salzen befreit, dann mit einem grofsen Ueberschufs von roher Salzsäure gekocht, die von dem abgeschiedenen Chlorblei abgegossene Lösung concentrirt, zur vollständigen Entfernung des Blei's mit etwas Schwefelsäure versetzt und durch Asbest filtrirt. Das Filtrat wurde unter Zusatz von wenig Salpetersäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wässerigem Ammoniak digerirt und die von dem geringen aus Eisenoxyd, Thonerde und phosphors. Ammoniakmagnesia bestehenden Niederschlag abfiltrirte blaugefärbte Lösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt, wodurch sie nach einiger Zeit unter Abscheidung eines braunen Niederschlages entfärbt wird; das durch Verdunsten derselben krystallisirt erhaltene Ammoniaksalz ist nach 1 bis 2maligem Umkrystallisiren fast vollständig frei von Phosphorsäure. Um aus dem Ammoniaksalz möglichst wenig gefärbte Molybdänsäure zu gewinnen, ist dasselbe in kleinen Antheilen (8-10 Grm.) in flachen Gefäfsen mehrere Stunden bei einer die Rothglühhitze nicht errei-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 213. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 204, 320; Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 767; im Auszug J. pr. Chem. CI, 61; Chem. Centr. 1867, 977; Wien. acad. Anz. 1867, 108; N. Arch. ph. nat. XXXI, 152. — (3) Vgl. Svanberg und Struve Jahresber. f. 1847/48, 409; Berlin f. 1850, 308; Delffs f. 1852, 375; Zenker f. 1853, 355; Struve f. 1854, 346; Gentele f. 1860, 160; Steinacker f. 1861, 237; Schultze f. 1863, 217; Delafontaine f. 1865, 215.

Molybdänsäure.

chenden Temperatur zu rösten. — Zur Darstellung der in Wasser löslichen (colloïdalen) Molybdänsäure fällt man nach Ullik zweckmäfsig eines der sauren Alkalisalze in siedender Lösung mit Chlorbaryum, wascht den Niederschlag mit heifsem Wasser aus, zerreibt ihn nach dem Trocknen mit Wasser zum dünnen Brei und zersetzt ihn durch die genau erforderliche (nach einer Barytbestimmung berechnete) Menge von Schwefelsäure. Die farblose Lösung hat einen stark sauren metallischen Geschmack und hinterläfst bei dem Verdunsten über Schwefelsäure die lösliche Molybdänsäure als durchsichtige blaugrün oder blau gefärbte, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse. Sie wird bei der Aufbewahrung allmälig weniger löslich und geht in höherer Temperatur unter Verlust ihres Wassergehaltes in gewöhnliche Molybdänsäure über. In der Wärme verdunstet scheidet die Lösung einen schwerlöslichen pulverigen Niederschlag ab; durch organische Substanzen wird sie rasch blau gefärbt. — Bezüglich der molybdäns. Salze (1) kam Ullik zu folgenden Resultaten.

Salze von der Formel $RO, MoO_3 + nHO$. Das von Svanberg und Struve zuerst dargestellte *molybdäns. Kali*, KO, MoO_3, kann durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von kohlens. Kali und Molybdänsäure, Lösen der Schmelze in heifsem Wasser, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen sauren Salz und Verdunsten über Schwefelsäure erhalten werden und bildet kleine mikroscopische

(1) Bei der Analyse aller dieser Salze wurde die Molybdänsäure nicht direct bestimmt. Die Abscheidung derselben aus den Alkalisalzen geschah durch Glühen des Salzes, Lösen in Ammoniakflüssigkeit, Zusatz von überschüssiger Salzsäure, Erhitzen zum Sieden, Zusatz von Schwefelammonium bis zum Vorwalten und schliefsliches Ansäuern mittelst Salzsäure. Die von dem ausgewaschenen Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdampft, zur Verjagung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst (wobei ein brauner Rückstand bleibt) und das Alkali als schwefels. Salz bestimmt.

wasserfreie Prismen. Das von Delafontaine (1) beschriebene fünffach-gewässerte Kalisalz ist nach Ullik ein Natrondoppelsalz (S. 232). *Molybdäns. Natron*, $NaO, MoO_3 + 2HO$ entsteht aus jedem säurereicheren Natronsalze durch Sättigen mit kohlens. Natron. Es krystallisirt nicht in der von Svanberg und Struve angegebenen Form, sondern in perlmutterglänzenden Blättchen oder monoklinometrischen Tafeln und scheint mit dem analog zusammengesetzten wolframs. Salz isomorph zu sein. *Molybdäns. Magnesia* bleibt beim Verdunsten der durch Kochen von Magnesia alba mit Molybdänsäure und Wasser erhaltenen Lösung in glasglänzenden dünnen zu Drusen vereinigten Prismen zurück, deren Wassergehalt der Formel $MgO, MoO_3 + 7HO$ entspricht (2). Die Krystalle verwittern in trockener Luft; in verschlossenen Gefäfsen verwandeln sie sich allmälig in eine feuchte gesinterte Masse. In schwacher Glühhitze verlieren sie ihren Wassergehalt ohne Schmelzung und ohne weitere Zersetzung. — Die Lösungen der einfach-sauren Salze werden durch Ferrocyankalium nicht verändert.

Salze von der Formel $RO, 2MoO_3$. *Zweifach-molybdäns. Natron*, welches nach Struve 1 Aeq. Wasser enthält, fand Ullik wasserfrei. Dieses leichtschmelzbare, schwerlösliche Salz entsteht auch, wenn man in 1 Aeq. geschmolzenes salpeters. Natron 1 Aeq. Molybdänsäure einträgt; nach dem Auslaugen der unzersetzten Hälfte des salpeters. Natrons mit Wasser bleibt es in seideglänzenden Nadeln zurück. Auch geschmolzenes salpeters. Kali wird durch Molybdänsäure nur zur Hälfte zerlegt, das gebildete zweifachs. Kali läfst sich aber seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht rein erhalten.

Salze von der Formel $3RO, 7MoO_3 + nHO$. Ullik bestätigt für das *Kalisalz* die von Delafontaine aufgestellte Formel $3KO, 7MoO_3 + 4HO$; für das von Zenker

(1) Jahresber. f. 1865, 216. — (2) Struve fand die Formel $MgO, MoO_3 + 5HO$; Jahresber. f. 1854, 346. Vgl. auch S. 234 dieses Berichtes.

Molybdäns. Salze.

beschriebene *Natronsalz* die Formel $3NaO, 7MoO_3 + 22HO$. Das letztere Salz entsteht auch, wenn die Lösung von 1 Mol. des dreifach-molybdäns. Natrons mit einem Mol. kohlens. Natron gemischt wird und scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung (entgegen der Angabe von Delafontaine) in grofsen durchsichtigen Krystallen aus, welche an der Luft durch Verwitterung 8 Aeq. Wasser, bei 100° 21 Aeq. und zwischen 120 und 130° das letzte Aeq. verlieren. Behandelt man das Salz mit verschiedenen Mengen von kohlens. Natron, so wird ein entsprechender Antheil desselben in neutrales Salz verwandelt, während der übrige unzersetzt bleibt; es enthält demnach kein durch Basen vertretbares Wasser. Auch für das gewöhnliche *Ammoniaksalz* fand Ullik die Formel $3NH_4O, 7MoO_3 + 4HO$ bestätigt. Das von Maly (1) beschriebene vierfachs. Salz erwies sich mit 6 pC. Natron verunreinigt. *Siebendrittel-molybdäns. Magnesia*, $3MgO, 7MoO_3 + 20HO$. Dieses bisher nicht bekannte Salz krystallisirt aus einer Auflösung von 7 Aeq. neutraler molybdäns. Magnesia, welche mit 4 Aeq. Salpetersäure versetzt wurde, bei freiwilligem Verdampfen in durchsichtigen glasglänzenden tafelförmigen schiefen Prismen, welche strahlig zu Drusen vereinigt sind. Das Salz ist luftbeständig, verliert bei Rothglühhitze seinen ganzen Wassergehalt ohne Zersetzung und ist selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

Salze von der Formel $RO, 3MoO_3 + nHO$ werden erhalten, indem man die kohlens. Salze der Basen mit überschüssiger Molybdänsäure (auf 1 Aeq. Base etwa 4 Aeq. Säure) und Wasser kocht, wodurch vierfachs. Salze entstehen, die sich bei langsamem Verdunsten der Lösung zersetzen (s. u.), oder wenn die Lösung der säureärmeren molybdäns. Salze mit irgend einer anderen Säure in nicht zu grofser Menge versetzt wird (die durch Säuren aus der

(1) Jahresber. f. 1859, 162.

Molybdäns. Salze.

Lösung molybdäns. Salze gefällten Niederschläge sind nach Ullik niemals reine Molybdänsäure, sondern immer saure Salze). Ihre Lösungen werden durch Ferrocyankalium hellroth gefärbt. Sie krystallisiren bei langsamem Verdunsten in blumenkohlartigen Aggregaten warziger Krystallgruppen, und lösen sich leicht in heifsem, sehr wenig aber in kaltem Wasser. Bei rascherem Verdampfen namentlich kleiner Mengen bleiben amorphe Salze von anderem Wassergehalt zurück. Aus dieser Gruppe waren bis jetzt die Salze des Kali's, Natrons und Ammoniaks bekannt. Ullik hat einige andere dargestellt. Das *Natronsalz*, $NaO, 3MoO_3 + 7HO$, welches auch aus der langsam verdunstenden Lösung des achtfach-sauren Salzes, wenn diese mit 1 oder 2 Aeq. kohlens. Natron versetzt wird, krystallisirt, verliert bei 100° 6 Aeq. Wasser. Es löst sich bei 20° in 25,8 Th., bei 100° in 0,73 Th. Wasser. Das amorphe Salz, welches bei raschem Verdunsten kleiner Mengen der Lösung in einem Luftstrom erhalten wird, scheint die Formel $NaO, 3MoO_3 + 4HO$ zu haben. *Dreifach-molybdäns. Kali*, $KO, 3MoO_3 + 3HO$, erhielt Ullik durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. kohlens. Kali mit 2 Aeq. Molybdänsäure und Auskochen der Schmelze, deren Lösung unter Freiwerden von Kali bald zu einem Brei von Krystallen dieses Salzes erstarrt. Es wird bei 100° wasserfrei. *Dreifach-molybdäns. Magnesia*, $MgO, 3MoO_3 + 10HO$, krystallisirt auch aus der mit überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung des neutralen Salzes. Ullik erhielt nach dem oben angegebenen allgemeinen Verfahren noch

das *Kalksalz*	$CaO, 3MoO_3 + 6HO$
Zinksalz	$ZnO, 3MoO_3 + 10HO$
Kobaltsalz	$CoO, 3MoO_3 + 10HO$
ein *krystallis. Kupfersalz*	$CuO, 3MoO_3 + 9HO$
„ *amorphes* „	$CuO, 3MoO_3 + 6^1/_2HO$.

Salze von der Formel $RO, 4MoO_3 + nHO$ sind nach Ullik in den Lösungen enthalten, welche bei freiwilliger Verdunstung die dreifach-sauren Salze liefern (1). Läfst

(1) Die Mutterlauge des dreifach-molybdäns. Natrons hinterliefs bei

Molybdäns. Salze.

man diese Lösungen (welche durch Ferrocyankalium dunkelroth gefärbt werden) im concentrirten Zustande rasch auf einer Glasplatte verdunsten, so bleiben amorphe durchsichtige leichtlösliche Massen von der Zusammensetzung der vierfach-sauren Salze zurück, welche in verschlossenen Gefäfsen haltbar sind, an der Luft aber durch Bildung von dreifach-saurem Salz undurchsichtig werden. In krystallisirter Form scheinen sie sich nur aus solchen Lösungen abzuscheiden, welche noch andere Salze (Chlornatrium) enthalten. Das *amorphe Natronsalz*, $NaO, 4MoO_3 + 5^1/_2 HO$, ist gewöhnlich schwach grünlich oder bläulich gefärbt, wird beim Erhitzen unter Verlust seines Krystallwassers emailartig weifs und schmilzt unterhalb der Rothgluth zu einer gelben, strahlig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; durch stärkeres Erhitzen wird es zersetzt. Ein *krystallisirtes Natronsalz* von der Formel $NaO, 4MoO_3 + 6HO$ wird durch Zusatz von 3 Aeq. Salzsäure zu der Lösung von 4 Aeq. des neutralen Salzes erhalten. Es bildet kleine zu Krusten vereinigte Krystalle und ist leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser löslich. Ullik erhielt ferner ein *Kalksalz*, $CaO, 4MoO_3 + 9HO$, in durchsichtigen bräunlich gefärbten amorphen Massen, leicht löslich in kaltem Wasser und in der Rothglühhitze unter Zersetzung schmelzend, sowie ein schwach blaugrün gefärbtes *Zinksalz*, $ZnO, 4MoO_3 + 8HO$, in der Hitze wie das Kalksalz sich verhaltend.

Salze von der Formel $RO, 8MoO_3 + nHO$ entstehen aus allen vorhergehenden durch Behandlung mit einer genügenden Menge einer stärkeren Säure (7 Aeq. auf 1 Aeq. des neutralen Salzes). Sie sind sämmtlich krystallisirbar und zwar scheinbar in ganz gleichen Formen (schiefen rhombischen Prismen mit der basischen Endfläche), in Wasser aufserordentlich leicht löslich und geben in der wässerigen Lösung mit Ferrocyankalium einen rothbraunen

freiwilliger Verdunstung einmal eine amorphe Masse (Verbindung oder Gemenge ?), deren Zusammensetzung der Formel $NaO, 5MoO_3$ entsprach.

Molybdäns. Salze.

Niederschlag. *Achtfach-molybdäns. Natron*, NaO, 8 MoO_3 + 17 HO, krystallisirt in glasglänzenden durchsichtigen Prismen. Es verliert bei 100° 14 Aeq., zwischen 160 und 180° den Rest des Wassers und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer dunkelgelben, blätterig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; in höherer Temperatur wird es unter Verflüchtigung von Molybdänsäure zersetzt. Trägt man dreifach-molybdäns. Kali in die wässerige lösliche Molybdänsäure ein und löst man den in reichlicher Menge sich abscheidenden krystallinischen Niederschlag durch Erwärmen wieder auf, so schiefst das *achtfach-molybdäns. Kali*, KO, 8 MoO_3 + 13 HO, beim Erkalten in kleinen glänzenden Krystallen an. Mit Wasser übergossen verwandelt es sich in ein weifses schwerlösliches Pulver. *Achtfach-molybdäns. Magnesia*, MgO, 8 MoO_3 + 20 HO, krystallisirt bei der freiwilligen Verdunstung der Lösung in glänzenden leichtlöslichen Prismen, die an der Luft verwittern und in beginnender Rothglühhitze unter theilweiser Zersetzung schmelzen. *Achtfach-molybdäns. Baryt*, BaO, 8 MoO_3 + 18 HO, wird erhalten 1) durch Eintragen von kohlens. Baryt in wässerige lösliche Molybdänsäure, so lange er von derselben aufgenommen wird; 2) im nicht ganz reinen Zustande, indem man der wässerigen löslichen Molybdänsäure Chlorbaryumlösung bis zur beginnenden Fällung zusetzt; 3) durch Doppelzersetzung des achtfach-sauren Natronsalzes mit Chlorbaryum. Das Salz scheidet sich aus der Lösung rasch in glasglänzenden Prismen aus, die in kaltem Wasser unlöslich sind und durch heifses unter Ausscheidung eines krystallinischen weifsen Pulvers zersetzt werden; sie lassen sich daher nicht umkrystallisiren. *Achtfach-molybdäns. Kalk*, CaO, 8 MoO_3 + 18 HO, nach dem angegebenen Verfahren aus dem neutralen Salz zu erhalten (letzteres wird durch Doppelzersetzung von molybdäns. Natron mit Chlorcalcium dargestellt), krystallisirt in sehr kleinen Prismen und ist in heifsem Wasser leicht löslich,

Molybdäns. Salze.

in kaltem fast unlöslich. Das Baryt- und Kalksalz verhalten sich in der Hitze wie das Magnesiasalz.

Molybdäns. Doppelsalze. *Molybdäns. Natron-Kali*, KO, 2NaO, $3MoO_3 + 14HO$, ist die von Delafontaine als fünffach-gewässertes neutrales molybdäns. Kali beschriebene Verbindung. Es wird erhalten, indem man einer erwärmten Mischung von dreifach-molybdäns. Kali und Wasser kohlens. Natron bis zur Sättigung zusetzt und die klare Lösung der Verdunstung überläfst, oder indem man 1 Aeq. des dreifach-molybdäns. Natrons mit 2 Aeq. kohlens. Kali in Lösung zusammenbringt, in welchem Falle neutrales molybdäns. Kali in der Mutterlauge bleibt. Es krystallisirt in wasserhellen sechsseitigen Prismen mit der Endfläche und mit Andeutungen einer sechsseitigen Pyramide. Erhitzt schmilzt es nach dem Verlust seines Wassergehaltes unzersetzt noch unter der Rothglühhitze. In kaltem und heifsem Wasser ist es leichtlöslich; die Lösung reagirt alkalisch. *Molybdäns. Kali-Magnesia*, KO, MgO, $2MoO_3 + 2HO$, krystallisirt aus einer Lösung gleicher Aequivalente des neutralen Kali- und des Magnesiasalzes in kleinen glasglänzenden zu Drusen vereinigten Krystallen, welche luftbeständig sind, bei mäfsigem Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und hierauf in schwacher Rothglühhitze unzersetzt schmelzen. Das krystallisirte und das entwässerte Salz sind in Wasser leichtlöslich. *Molybdäns. Ammoniak-Magnesia*, NH_4O, MgO, $2MoO_3 + 2HO$, wird in derselben Weise gewöhnlich in gröfseren Krystallen erhalten, die mit dem Kali-Magnesia-Doppelsalz isomorph zu sein scheinen. — Es gelang Ullik ferner Doppelsalze darzustellen, in welchen ein Theil der Molybdänsäure durch Schwefelsäure oder Chromsäure ersetzt ist. Eine gemischte Lösung von schwefels. Ammoniak und molybdäns. Magnesia liefert gut ausgebildete Krystalle, welche alle Bestandtheile der einzelnen Salze enthalten, aber noch nicht näher untersucht sind; in dem Kali-Magnesiadoppelsalz scheint diese Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure nicht

zu erfolgen. Aus einer Lösung äquivalenter Mengen von neutralem molybdäns. Magnesia und einfach-chroms. Kali krystallisirt dagegen bei langsamem Verdunsten ein Doppelsalz von der Formel $\left.\begin{matrix}MgO\\KO\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}MoO_3\\CrO_3\end{matrix}\right\} + 2HO$ (gleiche Aequivalente von Magnesia und Kali, Molybdänsäure und Chromsäure enthaltend) in hellgelben kleinen Krystallen, die in ihrer Form und dem Verhalten bei höherer Temperatur mit der molybdäns. Kali-Magnesia übereinstimmen und in Wasser leichtlöslich sind. — Ullik legt schliefslich Seine Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen dar. Bezieht man die neutralen molybdäns. Salze den neueren Ansichten gemäfs auf Molybdänsäure $\left.\begin{matrix}MoO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, so sind die Doppelsalze von einer Säure $\left.\begin{matrix}MoO_2\\MoO_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ abzuleiten, die sauren Salze aber, welche keinen durch Metalle substituirbaren Wasserstoff mehr enthalten (sofern sie bei Zusatz von Basen in verschiedene Salze zerfallen), in folgender Weise auf Polymolybdänsäuren zu beziehen.

Zweifachs.	Dreifachs.	Vierfachs.	Achtfachs.	Siebendrittelfachs. Salze
$\left.\begin{matrix}2MoO_2\\M'M'\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}3MoO_2\\M'M'\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}4MoO_2\\M'M'\end{matrix}\right\}O_5$	$\left.\begin{matrix}4MoO_2\\M'H'\end{matrix}\right\}O_5$	$\left.\begin{matrix}7MoO_2\\6M'\end{matrix}\right\}O_{10}$

Ob das Kali-Natrondoppelsalz mit der Formel $\left.\begin{matrix}3MoO_2\\2K, 4Na\end{matrix}\right\}O_6$ einer Säure $\left.\begin{matrix}3MoO_2\\6H\end{matrix}\right\}O_6$ entspricht, erscheint zweifelhaft, da es nicht gelingt, Kalium und Natrium in beliebigem Verhältnifs in dasselbe einzuführen. Auch bleibt die Rolle des in einigen der beschriebenen Salze vorkommenden fester gebundenen Wassergehaltes noch fraglich.

Weitere Beiträge zur Kenntnifs der molybdäns. Salze hat ferner M. Delafontaine (1) geliefert. *Dreifach-molybdäns. Rubidiumoxyd*, $Rb_2O, 3MoO_3 + 2H_2O$, durch

Molybdäns. Salze.

(1) N. Arch. ph. nat. XXX, 232; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 106.

Molybdäns. Salze.

Schmelzen des kohlens. Salzes mit überschüssiger Molybdänsäure, Lösen des gelben krystallinischen Schmelzproductes in kochendem Wasser zu erhalten, krystallisirt beim Erkalten in kleinen glänzenden sechsseitigen Prismen, die in heifsem Wasser leicht-, in kaltem sehr schwerlöslich sind. Für das neutrale *molybdäns. Lithion* bestätigt Delafontaine die von Rammelsberg (1) aufgestellte Formel, $5(Li_2Θ, MoΘ_3) + 2HΘ$. Ein Salz von dem der Formel $3(Li_2Θ, MoΘ_3) + 8H_2Θ$ entsprechenden Wassergehalt wurde einmal bei der Sättigung eines unlöslichen sauren molybdäns. Lithions mit kohlens. Lithion und Concentriren der Lösung in durchsichtigen farblosen mono- oder triklinometrischen Krystallen erhalten. Die Darstellung des krystallisirten zweifach-molybdäns. Natrons gelang Delafontaine nicht, da das Salz bei dem Verdampfen der Lösung nach der Gleichung $4(Na_2Θ, 2MoΘ_3) = 3Na_2Θ, 7MoΘ_3 + Na_2Θ, MoΘ_3$ zerfiel (vgl. S. 227). *Molybdäns. Thalliumoxydul*, $Tl_2Θ, MoΘ_3$, entsteht beim Kochen einer Lösung von Thalliumoxydul mit Molybdänsäure als feines krystallinisches Pulver, oder beim Mischen heifser Lösungen von schwefels. Thalliumoxydul und molybdäns. Natron als käsiger weifser Niederschlag. Es ist schwerlöslich in heifsem und kaltem Wasser, schmilzt in der Rothglühhitze mit gelber Farbe und unter theilweiser Verflüchtigung und entwickelt mit kohlens. Natron geschmolzen reichliche schwarzbraune Dämpfe. *Molybdäns. Magnesia* erhielt Delafontaine durch freiwillige Verdunstung der Lösung in Nadeln und blumenkohlartigen Aggregaten von der Formel $MgΘ, MoΘ_3 + 7H_2O$, durch Abkühlung der verdampften Lösung in monoklinometrischen Prismen, deren Wassergehalt der Formel $MgΘ, MoΘ_3 + 5H_2Θ$ entspricht (vgl. S. 227). Das letztere Salz verwittert nicht und verliert bei 100° 3 Mol. Wasser; das Salz mit 7 Mol. Wasser geht durch Verwitterung in das wasserärmere über. — Die neutralen und sauren Molybdänoxyfluoride bilden sich

(1) Jahresber. f. 1866, 160, woselbst Zeile 6 und 5 von unten kohlens. Lithion *statt* kohlens. Ammoniak zu lesen ist.

Molybdänoxyfluoridverbindungen.

beim Auflösen der neutralen und sauren molybdäns. Salze in Flufssäure. Sie sind meistens leichtlöslich, gut krystallisirbar und mit den entsprechenden Fluorzinn-, Fluortitan- und Fluorzirkonverbindungen isomorph. *Neutrales Kaliummolybdänoxyfluorid* (1), $K_2MoFl_4\Theta_2 + H_2\Theta$, krystallisirt aus der schwach mit Flufssäure übersättigten Lösung in sehr dünnen 8seitigen Tafeln, die nach Marignac's Bestimmung dem triklinometrischen System angehören und die Combination $0P \cdot \infty P', \cdot \infty ',P \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot \infty \breve{P} \infty \cdot {}^1/_2 P \cdot \bar{P} \infty \cdot \breve{P} \infty$ zeigen. Es ist die Neigung von $0P : \infty \breve{P} \infty = 80^0 10'$; $0P : '\bar{P}' \infty = 57^0 0'$. $0P : \infty P', = 96^0 20'$; $\infty P', : '\bar{P}' \infty = 122^0 0'$. Diese Winkel stimmen mit denen des Kaliumwolframoxyfluorides nahe überein, wiewohl das letztere nach Marignac im monoklinometrischen System krystallisirt. Das Salz verändert sich nicht an der Luft, verliert sein Wasser unter 100^0, schmilzt in der Rothglühhitze und geht bei anhaltendem Schmelzen in feuchter Luft unter Flufssäureentwickelung in neutrales molybdäns. Kali über. Löst man es in Flufssäure oder behandelt man saures molybdäns. Kali mit Flufssäure, so krystallisirt aus der verdunsteten Lösung bei der Abkühlung *saures Kaliummolybdänoxyfluorid*, $K_2Mo_2Fl_6\Theta_4 + 2H_2\Theta$ in durchsichtigen seideglänzenden Nadeln, welche nach anhaltendem gelindem Erhitzen bei Luftzutritt zweifach-molybdäns. Kali hinterlassen, bei raschem Erhitzen aber Dämpfe von Fluormolybdän entwickeln. *Neutrales Natriummolybdänoxyfluorid*, $2(Na_2MoFl_4\Theta_2) + H_2\Theta$ krystallisirt aus der schwach sauren Lösung in krystallinischen Körnern. Es verhält sich beim Erhitzen dem Kalisalz ähnlich, ist aber löslicher als dieses. *Saures Rubidiummolybdänoxyfluorid*, $Rb_2Mo_2Fl_6\Theta_4 + 2H_2\Theta$, krystallisirt aus der erwärmten Lösung des dreifach-molybdäns. Rubidiums in Flufssäure beim Erkalten in feinen seidigen zu Schuppen vereinigten Nadeln und hat im getrockneten Zustande das Ansehen des Kaliumtantalfluorides.

(1) Von Berzelius zuerst dargestellt und analysirt. Vgl. L. Gmelin's Handbuch d. Chemie, 4. Aufl., II, 522.

Molybdänoxyfluoridverbindungen.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und verhält sich in der Hitze wie die vorhergehenden. *Neutrales Ammoniummolybdänoxyfluorid*, $(NH_4)_2MoFl_4\Theta_2 + H_2O$, durch Uebersättigen der Lösung des gewöhnlichen molybdäns. Ammoniaks mit Ammoniak, schwaches Ansäuern mit Flufssäure und Verdampfen zu erhalten, krystallisirt in 6- oder 8seitigen Tafeln und ist mit dem neutralen Kalisalz isomorph. In offenen Schalen erhitzt schmilzt es zu einer teigigen Masse, entwickelt Dämpfe von Wasser, Flufssäure und Molybdänfluorid und hinterläfst nach schwachem Glühen einen Rückstand von Molybdänsäure. Das leichtlösliche *saure Ammoniummolybdänoxyfluorid*, $(NH_4)_2Mo_2Fl_6\Theta_4 + 2H_2\Theta$, entsteht aus dem vorhergehenden durch Zusatz von überschüssiger Flufssäure und krystallisirt wie das saure Wolframoxyfluorid, mit welchem es isomorph ist, in Prismen des rhombischen Systems ($\infty P . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty . {}^5/_3 \breve{P} \infty$; es ist $\infty P : \infty P = 123^0 40'$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 97^0 6'$). Die Krystalle werden allmälig trüb. *Thalliummolybdänoxyfluorid*, $Tl_2MoFl_4O_2 + H_2\Theta$, wird aus der Lösung des schwefels. Thalliumoxyduls durch das neutrale Kalisalz als käsiger Niederschlag gefällt, welcher sich beim Erwärmen löst und bei der Abkühlung als krystallinisches Pulver wieder abscheidet. Aus einer in der Wärme bereiteten Lösung von neutralem molybdäns. Thalliumoxydul in überschüssiger verdünnter Flufssäure krystallisirt es beim Erkalten in glänzenden trüben hellstrohgelben rhombischen Prismen ($\infty P . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty$, gewöhnlich nach $\infty \breve{P} \infty$ verwachsen). Die Krystalle sind unter der Rothglühhitze schmelzbar und hinterlassen nach dem Rösten das neutrale molybdäns. Salz. Die neutralen Molybdänoxyfluoride des *Zinks*, *Cadmiums*, *Kobalts* und *Nickels* werden durch Auflösen äquivalenter Mengen des Oxyds oder kohlens. Salzes und Molybdänsäure in Flufssäure und Verdampfen der Lösung in gut ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems (sechsseitige Säule mit stumpferem oder spitzerem Rhomboëder) erhalten. Die Zusammensetzung aller dieser Salze

entspricht der Formel $RMoFl_4O_2 + 6H_2O$. Sie sind unter sich und mit den entsprechenden Fluortitan-, Fluorzirkon- und Fluoroxyniobverbindungen isomorph. Das Zink- und Cadmiumsalz sind farblos, das Kobaltsalz dunkelroth, das Nickelsalz hellgrün. In trockener Luft sind sie haltbar (das Cadmiumsalz ist zum Verwittern geneigt) und hinterlassen bei raschem Erhitzen fast reines Oxyd, bei vorsichtigem Rösten neutrale molybdäns. Salze.

Krystallisirtes Molybdänoxyd.

Durch die Einwirkung von metallischem Zink auf das dreifach-molybdäns. Natron in höherer Temperatur erhielt Ullik (1) nicht eine Natronverbindung, wie sie mit wolframs. Salz erhalten wird, sondern *krystallisirtes Molybdänoxyd*, MoO_2. Zur Darstellung desselben schmilzt man das Natronsalz in einem Porcellantiegel (ohne stärker zu erhitzen), trägt $^1/_3$ vom Gewicht des Salzes an Zink nach und nach ein, und erhitzt noch so lange, bis die krystallinische Ausscheidung, die vom Zink ausgeht, die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse zur Entfernung des Zinks und des unzersetzten Salzes abwechselnd mit Kalilauge und Salzsäure und wascht schliefslich mit Wasser aus. Das Oxyd bleibt in dunkelblauvioletten Prismen von lebhaftem Metallglanz zurück, welche im durchfallenden Licht hellviolettroth erscheinen. Sie leiten die Electricität gut (verkupfern sich in Berührung mit Zink rasch in einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd). Von Salzsäure und Kalilauge werden sie selbst in der Siedehitze nicht angegriffen, durch Salpetersäure aber in der Wärme in Molybdänsäure verwandelt. — Mit Zinn erfolgt die Reduction des molybdäns. Natrons nicht.

Vanadin. Verbindungen desselben.

H. E. Roscoe (2) ist es gelungen, durch eine in gröfserem Mafsstabe ausgeführte Untersuchung die Wider-

(1) In der S. 225 angeführten Abhandlung. — (2) Ann. Ch. Pharm. Suppl. VI, 77. Auszugsweise in Lond. R. Soc. Proc. XVI, 220; Phil. Mag. [4] XXXV, 307; Sill. Am. J. [2] XLV, 394; Chem. News XVII, 135; Zeitschr. Chem. 1868, 417; N. Arch. ph. nat. XXXI, 331.

Vanadin. Verbindungen desselben.

sprüche, welche bis jetzt zwischen der angenommenen Constitution der Vanadinverbindungen und der Krystallform der Vanadinsäuremineralien bestanden (1), zu lösen. Berzelius (2) hatte das Atomgewicht des Vanadins (V=68,6) und die Formeln der Vanadinverbindungen unter der Annahme festgestellt, dafs die Vanadinsäure 3 Atome Sauerstoff, und das bei der Reduction derselben durch Wasserstoff entstehende Suboxyd 1 Atom Sauerstoff enthalte; Er war hierbei von der Beobachtung ausgegangen, dafs das Suboxyd im Chlorstrom geglüht in Vanadinsäure und vermeintliches Vanadinperchlorid, VCl_3, zerfällt. Roscoe hat nun gefunden, dafs das von Berzelius in den Vanadinverbindungen angenommene Metall ein dem Phosphoryl analoges Oxyd von der Formel $V\Theta$ oder $V_2\Theta_2$ ist (mit dem Atomgewicht des Vanadins = 51,3), welches ebenso wie das Phosphoryl sich mit Chlor und Sauerstoff verbindet, aber auch im freien Zustande existirt. Berzelius' Vanadinperchlorid ist das Trichlorid dieses Radicals, $V\Theta Cl_3$. Die hieraus sich ergebende Zusammensetzung der übrigen Vanadinverbindungen und die Thatsache, dafs die natürlichen Vanadinsäuresalze sämmtlich 3 Aeq. Base auf 1 Atom Säure enthalten, scheinen keinen weiteren Zweifel darüber zu lassen, dafs das Vanadin (V = 51,3) mit dem Stickstoff, Phosphor u. a. der Gruppe der 3 (oder 5) werthigen Grundstoffe angehört und dafs daher die von Berzelius (Dessen Angaben Roscoe im Ganzen als genaue bestätigt) und von späteren Forschern (3) aufgestellten Formeln in diesem Sinne abzuändern sind. Roscoe bespricht in der Mittheilung Seiner ersten Resultate die folgenden Verbindungen:

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 872; f. 1858, 169; f. 1863, 219, 221; f. 1865, 219. — (2) Journal f. Chemie u. Physik von Schweigger-Seidel LXII, 340. — (3) Jahresber. f. 1856, 878; f. 1859, 177; f. 1860, 164; f. 1863, 219, 221 ff.

Vanadin. Verbindungen desselben.

	Neue Formel V = 51,3		Alte Formel (V) = 68,6 = VΘ	
	Vanadyl	VΘ	Vanadin	(V)
oder	Vanadindioxyd	$V_2Θ_2$		
	Vanadintrioxyd	$V_2Θ_3$	Vanadinsuboxyd	(V)O
	Vanadintetroxyd	$V_2Θ_4$	Vanadinoxyd Vanadinige Säure	$(V)O_2$
	Vanadinpentoxyd oder Säureanhydrid	$V_2Θ_5$	Vanadinsäure	$(V)O_3$
	Vanadyltrichlorid	$VΘCl_3$	Vanadinsuperchlorid	$(V)Cl_3$
	Vanadyldichlorid	$VΘCl_2$		
	Vanadylmonochlorid	VΘCl		
	Divanadylmonochlorid	$V_2Θ_2Cl$		
	Vanadinmononitrid	VN	Vanadin	V
	Vanadindinitrid	VN_2	Vanadinnitret	VN.

Das Rohmaterial, welches Roscoe zur Darstellung der Vanadinsäure benutzte, stammte von einem Keupersandsteine von Cheshire, welcher zur Gewinnung eines etwa 0,1 bis 0,3 pC. betragenden Gehaltes an Oxyden des Kobalts, Nickels und Kupfers durch Ausziehen mit Salzsäure, Behandeln des Auszugs mit Chlorkalk und Fällen mit Kalkmilch hüttenmännisch verarbeitet worden war, wobei Kobalt, Nickel und der gröfsere Theil des Kupfers in Lösung blieben, der ganze Vanadingehalt aber gefällt wurde. Dieser etwa 2 pC. Vanadin und überdies Blei, Arsen, Eisen, Kupfer, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthaltende Kalkniederschlag wurde mit dem vierfachen Gewicht Steinkohle fein gemahlen und zur Verjagung des gröfsten Theils des Arsens in einem Ofen mehrere Tage geglüht, hierauf der Rückstand mit $^1/_4$ calcinirter Soda zwei Tage geröstet und das gebildete vanadins. Natron ausgelaugt. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wurde die Arsensäure, nach vorläufiger Reduction mit schwefliger Säure, durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, und aus dem blauen Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak das Vanadinoxyd gefällt, ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydirt und zur Trockne verdampft. Die so erhaltene rohe Vanadinsäure wurde durch Auskochen mit einer concentrirten Lösung von kohlens. Ammoniak, Eindampfen, Auswaschen des ausgeschiedenen vanadins. Ammoniaks mit Salmiaklösung, wie-

Vanadin. Verbindungen desselben.

derholtes Umkrystallisiren und schliefsliches Rösten des Ammoniaksalzes gereinigt und zur Abscheidung der letzten Spuren von Kieselsäure, phosphors. Salzen u. a. in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Ammoniak in reines Ammoniaksalz verwandelt. Reine Vanadinsäure erhielt Roscoe ferner durch Zersetzung des Vanadyltrichlorides mit Wasser, Trocknen der gefällten orangefarbenen Vanadinsäure, Befeuchten mit Schwefelsäure und Behandeln mit Fluorwasserstoff, worauf der kieselsäurefreie Rückstand abgedampft und geschmolzen wurde. Diese Säure erstarrte zu schönen durchsichtigen Krystallen. Von einem spurweisen Phosphorsäuregehalt läfst sich die Vanadinsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren des Ammoniaksalzes befreien; bei erheblicherem Gehalt wird sie zweckmäfsiger mit etwa dem gleichen Gewicht Natrium verpufft und das Product mit Wasser von dem gebildeten Alkali befreit; zuweilen ist mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung nothwendig. Durch die Anwesenheit der Phosphorsäure, welche in allen Vanadinmineralien vorzukommen scheint und der daraus dargestellten Vanadinsäure hartnäckig anhaftet, werden die Eigenschaften dieser letzteren wesentlich modificirt. Säure mit 1 pC. Phosphorsäure wird durch Wasserstoff in der Glühhitze nicht oder nur unerheblich reducirt; bei etwas gröfserem Gehalt erstarrt sie nach dem Schmelzen zu einer glänzenden Masse von muschligem Bruch.

Metallisches Vanadin hat Roscoe nicht dargestellt. Das von Berzelius durch starkes Erhitzen des Vanadinsuperchlorides ($V\Theta Cl_3$) in Ammoniakgas erhaltene vermeintliche Metall ist nach Ihm Nitrid; das durch Einwirkung von Kalium auf Vanadinsäure, oder durch Glühen dieser letzteren im Kohlentiegel dargestellte scheint Er als Dioxyd zu betrachten.

Oxyde. *Vanadindioxyd* oder *Vanadyl*, $V_2\Theta_2$ oder $V\Theta$, wird mit Kohle gemengt als graues metallisches Pulver erhalten, wenn man den Dampf des Vanadyltrichlorides mit

Vanadin. Verbindungen desselben.

überschüssigem Wasserstoff durch eine mit Kohle gefüllte zum Rothglühen erhitzte Verbrennungsröhre leitet; durch heftiges Erhitzen im Wasserstoffstrom kann es von Chlor sowie von den chlorärmeren festen Oxychloriden, welche sich im äufseren Theil der Röhre absetzen, befreit werden; im vollkommen reinen Zustand scheint Roscoe es aber nicht dargestellt zu haben. Es ist in Wasser unlöslich und wird von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwickelung zu einer lavendelblauen Lösung aufgenommen. In Lösung wird das Dioxyd ferner erhalten, wenn eines der höheren Oxyde in Säure gelöst, mit Zink oder mit Cadmium (und Platinschnitzeln) oder mit Natriumamalgam bis zur Erschöpfung der reducirenden Wirkung behandelt wird. Erwärmt man die mit kochender Schwefelsäure bereitete dunkelrothe Lösung der Vanadinsäure, mit der 50 fachen Menge Wasser verdünnt, gelinde mit Zink, so geht die Vanadinsäure successiv unter blauer Färbung in Tetroxyd, unter grüner in Trioxyd und zuletzt unter violetter oder lavendelblauer in Dioxyd über (die Zusammensetzung dieses schwefels. Dioxydsalzes wurde nicht ermittelt). Die Lösung des Dioxyds ist höchst veränderlich. Im möglichst neutralen Zustand färbt sie sich an der Luft in wenigen Sekunden dunkel chocoladebraun (durch Bildung von Trioxyd) und bildet daher für Sauerstoff ein ebenso empfindliches Reagens als alkalische Pyrogallussäurelösung. Die saure Lösung bleicht Indigo und andere Farbstoffe so rasch wie Chlor und scheint stärkere reducirende Wirkungen als irgend ein anderes Reductionsmittel zu besitzen. Beim Durchleiten eines Luftstroms färbt sie sich allmälig rein blau und enthält alsdann Tetroxyd. Durch Uebermangansäure wird das Dioxyd wie die anderen niederen Oxyde in Vanadinsäure verwandelt und kann auf Grund dieses Verhaltens analytisch bestimmt werden. *Vanadintrioxyd*, $V_2\Theta_3$ (Suboxyd von Berzelius), durch Reduction von Vanadinsäure mittelst Wasserstoff in der Weifsglühhitze erhalten, besitzt die von Berzelius angegebe-

Vanadin. Verbindungen derselben.

nen Eigenschaften. Es wird durch Wasserstoff in der Weifsglühhitze nicht verändert; an der Luft oxydirt es sich nicht nur rasch im warmen Zustande, sondern langsamer auch in der Kälte, indem es sich nach mehrmonatlichem Aussetzen in kleine indigblaue Krystalle von Tetroxyd verwandelt. Mit trockenem Chlorgas erhitzt spaltet es sich in Vanadinsäure und Vanadyltrichlorid, nach der Gleichung $3 V_2O_3 + 6 Cl_2 = V_2O_5 + 4 VOCl_3$. Das durch Reduction dargestellte Trioxyd löst sich in Säuren nicht, eine Lösung desselben kann aber erhalten werden 1) indem man eine verdünnte schwefels. Lösung von Vanadinsäure mit Magnesium behandelt, wo die Reduction den oben angegebenen Verlauf nimmt, aber nur bis zur Bildung von Trioxyd fortschreitet, das mit grüner Farbe gelöst bleibt; 2) indem man die durch überschüssiges Zink neutralisirte Lösung des Dioxydes von dem Zink abgiefst und Luft bis zur braunen Färbung durch dieselbe leitet. Die neutrale Lösung ist braun, die saure grün, die in denselben enthaltenen Verbindungen sind aber noch nicht isolirt. *Vanadintetroxyd*, V_2O_4 (Vanadinoxyd, vanadinige Säure von Berzelius), kann nach dem von Berzelius angegebenen Verfahren oder durch längeres Aussetzen des Dioxydes an die Luft erhalten werden. Im letzteren Falle bildet es dunkelblaue Krystalle, die bei längerer Berührung mit der Luft sich unter Aufnahme von Wasser dunkelolivengrün färben. Die Lösungen in Säuren sind rein blau; sie entstehen bei der Behandlung der sauren Lösung der Vanadinsäure mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff (wahrscheinlich auch mit Oxalsäure, Alkohol oder Zucker), oder indem man die saure Lösung der niederen Oxyde durch einen Luftstrom oxydirt. Dem von Berzelius analysirten schwefels. Salz (1) legt Roscoe die Formel $SO_4, VO, H + H_2O$ bei. Ueber das *Vanadinpentoxyd* oder *Vanadinsäure-*

(1) $VO_2, 2 SO_3 + 4 HO$ nach Berzelius.

Vanadin. Verbindungen desselben.

anhydrid, $V_2\Theta_5$, macht Derselbe keine weiteren Angaben (vgl. S. 239). Diejenigen vanadins. Salze, welche auf 1 Mol. der Säure 3 Atome einer einsäurigen Base enthalten, betrachtet Roscoe auf Grund des von Czudnowicz (1) beobachteten Verhaltens der Säure beim Schmelzen mit kohlens. Alkali als die normalen, diejenigen welche auf 1 Mol. der Säure nur 1 Atom einer einsäurigen Base enthalten, als metavanadins. Salze, die sogenannten zweifachs. aber als Verbindungen von metavanadins. Salz mit Pentoxyd.

	Neue Formel	Alte Formel
Metavanadins. Ammoniak	$NH_4V\Theta_3$	$NH_4O, (V)O_3$
„ Baryt	$Ba(V\Theta_3)_2$	$BaO, (V)O_3$
Zweifach-vanadins. Ammoniak	$2(NH_4V\Theta_3) + V_2\Theta_5$	$NH_4O, 2(V)O_3$
„ „ Natron	$2(NaV\Theta_3) + V_2\Theta_5$	$NaO, 2(V)O_3$.

Chloride. *Vanadyltrichlorid*, $V\Theta Cl_3$ (Vanadinsuperchlorid von Berzelius). Zur Darstellung desselben erhitzt man eine innige, vorläufig im Wasserstoffstrom geglühte und in demselben erkaltete Mischung von Vanadinsäure und reiner Zuckerkohle in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase in einem Strom von trocknem Chlor und reinigt das rohe röthlich gefärbte Destillat durch mehrstündiges Durchleiten von trockener Kohlensäure unter Erhitzen bis zum Sieden und zuletzt durch wiederholte Rectification in einem Kohlensäurestrom über Natrium, welches die kleinen Mengen beigemengter anderer Chloride zersetzt. Auch durch Ueberleiten von trocknem Chlor über gelinde erhitztes Vanadintrioxyd, Durchleiten von Kohlensäure durch das erwärmte Destillat und einmalige Rectification über Natrium wird es rein erhalten. Es bildet eine citrongelbe Flüssigkeit, deren spec. Gewicht

bei	14°5	17°,5	24°
	1,841	1,836	1,828

beträgt. Es erstarrt noch nicht bei — 15°, siedet unter einem Druck von 767 MM. bei 126°,7 und hat die Dampfdichte 6,108 (bestimmt bei 186°, berechnet 6,0). Den Sauer-

(1) Jahresber. f. 1863, 221.

Vanadin. Verbindungen desselben.

stoffgehalt dieser Verbindung wies Roscoe durch folgende Versuche nach: 1) Leitet man den Dampf derselben durch eine z. Th. mit metallischem Kupfer, z. Th. mit Kohle gefüllte, zum Rothglühen erhitzte Kugelröhre, aus welcher alle Luft durch Wasserstoff ausgetrieben wurde, so tritt sogleich Kohlensäure in Menge auf, unter gleichzeitiger Bildung von Vanadindioxyd und festen Oxychloriden; 2) Magnesium und Natrium verbrennen, in dem luftfreien Dampf erhitzt, zu Oxyd und Chlorid; 3) mit Wasserstoff gemengt durch eine rothglühende Röhre geleitet, liefert der Dampf als Zersetzungsproducte Vanadintrioxyd in glänzenden schwarzen Krystallen und neben einer dunkelrothen Flüssigkeit feste Oxychloride. — *Vanadyldichlorid*, $V\Theta Cl_2$, bildet sich nebst anderen festen Oxychloriden, wenn der Dampf des Trichlorides mit Wasserstoff gemischt durch eine glühende Röhre geleitet wird. In reinerem Zustande erhält man es durch Erhitzen des Vanadyltrichlorides mit Zink in einer geschlossenen Röhre auf 400°, wobei Chlorzink, schwarzes Vanadinoxyd und das in tafelförmigen grasgrünen Krystallen sublimirende Dichlorid die einzigen Producte sind; von dem anhängenden Trichlorid wird es durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 130° befreit. Das Dichlorid hat das spec. Gew. 2,88 bei 15°; es zerfliefst an der Luft, wird von Wasser langsam zersetzt und von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst. *Vanadylmonochlorid*, $V\Theta Cl$, entsteht gleichzeitig mit dem Dichlorid bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf den Dampf des Trichlorides in Glühhitze und scheidet sich an der Eintrittsstelle des Gasgemisches in der erhitzten Röhre ab. Es ist ein leichtes flockiges braunes Pulver, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Salpetersäure. Auch das *Divanadylmonochlorid*, $V_2\Theta_2Cl$, entsteht bei derselben Reaction und bildet am äufsersten Ende der erhitzten Röhre einen festhaftenden broncefarbigen Ueberzug vom Aussehen des Musivgoldes, der unter dem Mikroscop aus metallglänzenden gelben Kry-

stallen bestehend erscheint. Es ist wie die vorhergehenden in Wasser unlöslich, in Salpetersäure löslich.

Vanadinmononitrid, VN, bildet sich, wenn man über Vanadyltrichlorid Ammoniakgas bis zur Sättigung leitet, das weifse Product durch Erhitzen von allem Salmiak befreit, das rückständige schwarze Pulver (Dinitrid?) in ein Platinschiffchen bringt und in einer Porcellanröhre unter Ueberleiten von Ammoniakgas mehrere Stunden zu vollem Weifsglühen erhitzt. Das so erhaltene von Berzelius als metallisches Vanadin beschriebene Nitrid bildet ein graubraunes Pulver mit metallglänzenden Theilchen, ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich, geht aber beim Erhitzen zuerst in blaues Oxyd und zuletzt in Vanadinsäure über. Mit Natronkalk erhitzt entwickelt es Ammoniak (1).

Vanadindinitrid, VN_2, ist der von Uhrlaub (2) durch gelindes Erhitzen des Vanadylchlorid-Ammoniaks in Ammoniakgas und Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser dargestellte Körper, für welchen Derselbe die Zusammensetzung VN vermuthet hatte.

Das Atomgewicht des Vanadins leitete Roscoe ab 1) nach der von Berzelius angewandten Methode aus dem Gewichtsverlust der Vanadinsäure bei der Reduction im Wasserstoffstrom, und 2) aus dem Chlorgehalt des Vanadyltrichlorides. Vier mit grofser Sorgfalt ausgeführte Reductionsversuche, zu welchen reine Vanadinsäure von verschiedenen Darstellungen diente, ergaben unter der Annahme, dafs die Vanadinsäure $V_2\Theta_5$ und das zurückbleibende Oxyd $= V_2\Theta_3$ ist, das Atomgewicht V = 51,371 (Minim. 51,257; Ma-

(1) In Phil Mag. [4] XXXV, 313, giebt Roscoe noch an, dafs das Mononitrid bei der Behandlung mit Chlorgas Vanadintrichlorid, VCl_3, bildet, welches sich mit Wasser zu Salzsäure und Vanadintrioxyd umsetzt, während das Vanadyltrichlorid, $V\Theta Cl_3$, mit Wasser Salzsäure und Vanadinsäure bildet. — (2) Jahresber. f. 1858, 169. Der Gehalt an Vanadin mit dem Atomgewicht V = 51,3 beträgt, nach Uhrlaub's Bestimmungen berechnet 64,1 pC., der theoretische 64,6 pC.

Vanadin. Verbindungen desselben.

xim. 51,485; wahrscheinl. Fehler 0,066) (1). Der Chlorgehalt des Vanadyltrichlorides wurde bei der volumetrischen Bestimmung mit salpeters. Silber, unter Beobachtung aller von Stas (2) angewandten Cautelen im Mittel von 9 Versuchen = 61,306 (Minim. 60,86; Maxim. 61,49) gefunden, bei der gewichtsanalytischen Bestimmung im Mittel von 8 Versuchen = 61,241 pC. (Minim. 61,0; Maxim. 61,55), und als Mittel aller Bestimmungen = 61,276 pC., dem Atomgewicht V = 51,29 entsprechend. Das aus allen Versuchsreihen abgeleitete mittlere Atomgewicht des Vanadins ist demnach = 51,33, während das aus Berzelius' Resultaten nach denselben Annahmen berechnete 52,55 (mit dem wahrscheinlichen Fehler 0,12) und das aus Czudnowicz' Bestimmungen berechnete 55,35 (mit dem wahrscheinlichen Fehler 2,33) beträgt. Roscoe vermuthet, daſs diese höheren Werthe in Folge eines Gehaltes der Vanadinsäure an niederen Oxyden oder an Phosphorsäure, welche die vollständige Reduction hindert (S. 240), erhalten wurden (3).

Chrom. Chromoxyd.

Eine innige Mischung von 2 Th. trockenem zweifach-chroms. Ammoniak und 1 Th. Pikrinsäure zersetzt sich nach R. Böttger (4) bei der Berührung mit einem glimmenden Spahn unter Funkensprühen und hinterläſst sehr lockeres schön hellgrünes Chromoxyd.

Chromsäure.

Nach H. Schwarz (5) erfolgt die Zersetzung der chroms. Salze durch Schwefelsäure, wenn diese in der zur Bildung von neutralem oder saurem schwefels. Salz erforderlichen Menge angewendet wird, nur unvollständig. Setzt man einer heiſsen Lösung von zweifach-chroms. Kali 2 Aeq. Schwefelsäure zu, so krystallisirt aus der erkalten-

(1) Alle Berechnungen sind mit den von Stas angenommenen Atomgewichten des Silbers, Sauerstoffs und Chlors ausgeführt. Vgl. S. 17 ff.; Jahresber. f. 1865, 16. — (2) In Dessen S. 15 angeführter Schrift, S. 41 ff. — (3) Von Berzelius dargestellte Vanadinsäure erwies sich bei Roscoe's Prüfung phosphorsäurehaltig. — (4) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1866/67; J. pr. Chem. CIII, 314; Zeitschr. Chem. 1868, 525. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 31.

den Flüssigkeit wieder zweifach-chroms. Kali und zuletzt eine Mischung von vierfach-chroms. und zweifach-schwefels. Kali (1). Chroms. Baryt und chroms. Blei werden durch äquivalente Mengen von Schwefelsäure nur etwa zu $^1/_4$ zerlegt; das Bleisalz erfordert zur vollständigen Zersetzung etwa 6 Aeq. Schwefelsäure.

Uran. Uranoxydsalze.

A. Souchay (2) fand den Niederschlag, welcher bei dem Kochen einer mit kohlens. Ammoniak übersättigten Lösung von Uranoxydsalzen gefällt wird, in 100 Th. bestehend aus

Ur_2O_3	CO_2	NH_3	HO
83,31	2,56	2,56	11,57

welche Werthe mit denjenigen übereinstimmen, die sich für ein Gemenge von kohlens. Uranoxyd-Ammoniak, Uranoxyd-Ammoniak und Uranoxydhydrat in dem Verhältnisse $[Ur_2O_3, CO_2 + 2(NH_4O, CO_2)] + 2(NH_4O, 2\,Ur_2O_3) + 10(Ur_2O_3, 3\,HO)$ berechnen.

Schwefligs. Uranoxyd-Alkalidoppelsalze werden nach L. Scheller (3) erhalten, indem man frisch [nach Malaguti's Verfahren (4)] bereitetes Uranoxydhydrat in Wasser suspendirt, schweflige Säure bis zur vollständigen Lösung einleitet, und diese klare concentrirte Lösung (aus welcher sich beim Erhitzen schwefligs. Uranoxyd abscheidet) mit einer stark sauren Lösung von schwefligs. Kali, Natron oder Ammoniak versetzt. Die Doppelsalze scheiden sich sogleich zum gröfsten Theil, und nahezu vollständig bei gelindem Erwärmen als krystallinische gelbe Niederschläge ab, welche rasch auf einem Filtrum zu sammeln, zu pressen und über Schwefelsäure und Aetzkalk zu trocknen sind. So getrocknet enthalten sie 1 oder 2 Mol. Wasser, welches sie erst bei der Temperatur ihrer Zersetzung verlieren. In hypo-

(1) Vgl. Bolley in Ann. Ch. Pharm. LVI. 113. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 400; Zeitschr. Chem. 1868, 527. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 238; J. pr. Chem. CIV, 56; Zeitschr. Chem. 1867, 522; Bull. soc. chim. [2] VIII, 417. — (4) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 602.

thetisch wasserfreiem Zustand haben sie folgende Zusammensetzung (Ʉ = 120) :

Kalisalz	$Ʉ_2KHS\Theta_6$
Natronsalz	$Ʉ_2NaHS\Theta_6$
Ammoniaksalz	$Ʉ_2NH_4HS\Theta_6$.

In Wasser ist nur das Natronsalz ziemlich löslich; leichter lösen sie sich in wässeriger schwefliger Säure und zwar das Natronsalz am reichlichsten, das Kalisalz am wenigsten. Den von Berthier (1) als schwefligs. Uranoxyd beschriebenen Niederschlag, welcher aus Uranoxydsalzen durch schwefligs. Ammoniak in der Siedehitze gefällt wird, hält Scheller ebenfalls für das Ammoniakdoppelsalz. Wegen seiner, wenn auch nur geringen Löslichkeit in Wasser ist dasselbe keine geeignete Form zur Trennung des Uranoxydes von anderen Oxyden.

Mangan. Uebermangansäure.

Weltzien (2) war bezüglich der Einwirkung von verdünntem und schwach saurem Wasserstoffhyperoxyd auf Lösungen von übermangans. Kali zu dem Resultat gekommen, dafs dieselbe unter Bildung von Kalihydrat und Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat (3) oder (wie Er später annahm) von Manganoxydhydrat (4) erfolge. In der Zusammensetzung der so erhaltenen Niederschläge hatten sich jedoch Schwankungen ergeben, deren Grund L. Swiontkowski (5) auf Weltzien's Veranlassung jetzt näher untersucht hat. Nach Swiontkowski sind diese Niederschläge immer Gemenge von Manganoxyd- und Hyperoxydhydrat in wechselndem Verhältnifs; sie entstehen aber mit reinem Wasserstoffhyperoxyd unter wesentlich anderen Erscheinungen als mit säurehaltigem. Eine frisch bereitete Lösung von reinem krystallisirtem übermangans. Kali färbt sich auf Zusatz von säurefreiem Wasserstoffhyperoxyd unter

(1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 606. — (2) Jahresber. f. 1866, 108. — (3) Compt. rend. LXII, 642. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 140. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 205; Zeitschr. Chem. 1867, 179; Bull. soc. chim. [2] VIII, 404.

lebhafter Entwickelung von Sauerstoff tief kaffeebraun, ohne einen Niederschlag abzuscheiden; sie nimmt zugleich alkalische Reaction an. Verdampft man sie im Vacuum oder im Wasserbade, so scheidet sie einen braunen Niederschlag ab; dasselbe geschieht bei der Sättigung durch eine Säure, bei Zusatz von Kalilauge, von Salzen, Alkohol oder Aether, sowie wenn sie auf ein Filter gebracht wird, durch welches eine manganfreie alkalische Lösung abfliefst. Wendet man statt des reinen ein säurehaltiges Wasserstoffhyperoxyd in genügender Menge an (wie diefs bei Weltzien's Versuchen geschehen war), so erfolgt die Fällung wegen der Sättigung des Alkali's sogleich. In diesem Falle ist das Verhältnifs der beiden Oxyde von der Concentration und dem Säuregehalt des Wasserstoffhyperoxydes abhängig, bei Anwendung von reinem Wasserstoffhyperoxyd aber nicht nur von der Menge desselben, sondern auch von der Behandlungsweise der kaffeebraunen Lösung. Die Menge des Manganhyperoxydhydrates erreicht ein Maximum, wenn das Wasserstoffhyperoxyd nur in der genau erforderlichen Menge zugesetzt wird (bis eine Probe der Mischung nach Zusatz von Säure über dem Niederschlag keine röthliche Färbung der Flüssigkeit mehr erkennen läfst). Die folgenden analytischen Resultate Swiontkowski's zeigen den Einflufs aller dieser Bedingungen. Die Niederschläge 1), 2), 3) sind die in Weltzien's Abhandlung angeführten, durch schwach säurehaltiges Wasserstoffhyperoxyd aus der Lösung des übermangans. Kali's gefällt; 4) wurde erhalten durch genaue Zersetzung mit reinem Wasserstoffhyperoxyd, Zusatz einer doppelt so grofsen Menge desselben und Fällen mit Salzsäure; 5) durch genaue Zersetzung mit reinem Wasserstoffhyperoxyd und Fällen mit Salzsäure; 6) aus der ebenso bereiteten nicht angesäuerten Lösung durch Eindampfen im Wasserbade; 7) aus derselben Lösung durch Verdunsten im Vacuum. In 100 Th. enthielten dieselben, auf wasserfreie Substanz berechnet

Mangan. Uebermangansäure.

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
Manganoxyd	78,22	75,70	60,49	51,28	48,68	31,02	26,27
Manganhyperoxyd	21,78	24,30	39,51	48,72	51,32	68,98	73,73.

Swiontkowski glaubt, dafs das übermangans. Kali durch reines Wasserstoffhyperoxyd zuerst vollständig zu saurem mangans. Kali und dann erst unter Freiwerden von Kali und Bildung von Oxyden weiter reducirt werde, welche letzteren in einem eigenthümlichen Zustande gelöst bleiben. Es gelang nicht die Reduction so zu leiten, dafs eines der Oxyde rein erhalten worden wäre; dagegen glaubt Swiontkowski durch Fällung der kaffeebraunen Lösung (welche nur mit soviel Wasserstoffhyperoxyd versetzt war, dafs sie keine Uebermangansäure mehr enthielt) mit salpeters. Silber saures mangans. Silber erhalten zu haben. Der über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag war schwarz, von glänzendem muschligen Bruch und wurde durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Chlor und Ausscheidung von Chlorsilber zerlegt (was nach Swiontkowski bei einem Gemenge von Silberoxyd mit den höheren Oxyden des Mangans nicht geschieht). Die Analyse desselben ergab in 100 Th.

	Ag_2O	MnO	O	H_2O
	46,18	35,25	13,33	5,24
Berechnet für $Mn_2Ag_2H_2O_8$	50,88	31,14	14,04	3,94.

Nach Beobachtungen von W. B. Giles (1) wird eine Lösung von übermangans. Kali durch metallisches Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit unter Bildung von Quecksilberoxydul, Manganoxydhydrat und kaustischem Kali zersetzt, rascher in der Siedehitze, wobei zugleich Quecksilberoxyd entsteht. Auch Silber scheint durch die Lösung angegriffen zu werden; auf Zink und Kupfer wirkt sie nicht ein. — Magnesium und Aluminium werden nach Crookes (2) durch übermangans. Kali in der Kälte nicht und in der Siedehitze nur sehr langsam oxydirt, Thallium dagegen schon in der Kälte.

(1) Chem. News XV, 204; Zeitschr. Chem. 1867, 412; Bull. soc. chim. [2] VII, 394; N. Arch. ph. nat. XXX, 179. — (2) Ebendaselbst.

Mangan. Fluorverbindungen desselben.

J. Nicklès (1) hat über einige Fluorverbindungen des Mangans berichtet. Mischt man die ätherische Lösung des Manganperchlorides (2) mit wässeriger Flufssäure, so verschwindet die grüne Farbe des Chlorides und es entsteht *fluormanganige Säure*, $MnFl_3$, welche sich in der wässerigen Schichte mit brauner Farbe löst. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man Manganhyperoxyd mit wässeriger Flufssäure behandelt, von welcher es langsam aufgenommen wird. Nicklès scheint dieses Fluorid nicht im reinen Zustand erhalten zu haben. Es löst sich in Alkohol und bei Abwesenheit von Wasser auch in Aether. Die wässerige Lösung oxydirt Eisenoxydulsalze, entfärbt Indigo, erzeugt mit Anilin und Naphtylamin gefärbte Substanzen und verwandelt Carbolsäure in einen harzigen Körper; auf Kohlehydrate wirkt sie nicht ein. Im verdünnten Zustande zersetzt sie sich leicht, besonders bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Chlormetallen, unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat. Fluorkalium erzeugt in der wässerigen Lösung einen rosenrothen Niederschlag, der bei 100° getrocknet die Formel KFl, $MnFl_3$ hat; Fluorammonium giebt einen ähnlichen aber löslicheren Niederschlag, und das noch leichter lösliche Natriumdoppelsalz wird nur durch Zusatz von Alkohol gefällt. Diese Doppelsalze lösen sich mit violetter Farbe in concentrirter Phosphorsäure. In verdünnter wässeriger Lösung zersetzen sie sich ebenso leicht wie das freie Manganfluorid, nur bei Gegenwart überschüssiger alkalischer Fluormetalle werden sie beständiger. Sie sind schmelzbar und nehmen im geschmolzenen Zustand eine beim Erstarren wieder verschwindende blaue Farbe an; durch längeres Schmelzen werden sie unter Bildung basischer Verbindungen (z. B. 4 KFl, $MnFl_3$) zerlegt; ein solches basisches Salz entsteht auch,

(1) Compt. rend. LXV, 107; Bull. soc. chim. [2] VIII, 408; Instit. 1867, 225; Zeitschr. Chem. 1867, 559. — (2) Jahresber. f. 1865, 224.

Mangan. Fluorverbindungen desselben.

wenn Mangansuperoxyd mit Fluorkalium geschmolzen wird. Nicklès erhielt ferner durch Doppelzersetzung einige Fluormangansalze der schweren Metalle und durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure ebensolche einiger organischen Basen, welche sehr leicht veränderlich sind. — Setzt man einer siedenden Lösung von Fluorkalium oder Fluorammonium tropfenweise Manganperchlorid zu, so scheidet sich ein rosenrothes Pulver ab, nach Nicklès *fluoroxymanganige Säure*, MnOFl; das Kalisalz derselben hat die Formel KFl, MnOFl. In ätherischer Lösung werden die beiden vorgenannten Säuren erhalten, indem man das Kalisalz mit wasserfreiem Aether behandelt, der mit Fluorsiliciumgas gesättigt ist; die Lösungen sind braun gefärbt und geben beim Schütteln mit Wasser die Säure an dieses ab. Auch das Mangansesquifluorid bildet unter gleichen Bedingungen Doppelsalze von ähnlichen Eigenschaften, welche Nicklès als *Sesquifluomanganate* und *Sesquioxyfluomanganate* bezeichnet. Das Kalisalz der letzteren Reihe hat die Formel 2KFl, Mn_2Fl_2O. — Bei der Einwirkung von wässeriger Flufssäure auf übermangans. Kali entsteht unter Entwickelung von Ozon und Entfärbung der Lösung ein rosenrother Niederschlag, welcher das Kalisalz einer der angeführten Säuren ist (1).

Arsen.

A. Bettendorf (2) machte Mittheilung über die allotropischen Zustände des Arsens (3). Sublimirt man Arsen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Wasserstoffstrom, so setzt sich dem erhitzten Röhrentheil zunächst hexagonal krystallisirtes metallisches Arsen (Asα nach Berzelius), in einiger Entfernung von demselben amorphes schwarzes glasglänzendes (Asβ nach Berzelius) ab, während sich der äufserste Theil der Röhre mit einem Pulver beschlägt,

(1) Vgl. auch Wöhler's Beobachtungen L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 658. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 110; J. pr. Chem. CII, 479; Zeitschr. Chem. 1868, 8; Sill. Am. J. [2] XLV, 254. — (3) Vgl. Berzelius, Ann. Ch. Pharm. XLIX, 247.

das zuerst gelb erscheint, sich aber rasch grau färbt. Bedingung für die Bildung des amorphen glasglänzenden Arsens ist Abkühlung des Dampfes auf 210 bis 220°. Am leichtesten erhält man es bei der Sublimation in einer luftleer gemachten Röhre, oder in einer Verbrennungsröhre, welche am einen Ende U-förmig gebogen ist und mit diesem Theil in ein auf 220° erhitztes Oelbad taucht, während das dicht neben der Biegung liegende Arsen im Wasserstoffstrom verflüchtigt wird; die U-röhre bekleidet sich alsdann mit einem durch Stoſs in spröden Schuppen ablösbaren Spiegel der amorphen Modification. Das spec. Gew. derselben beträgt 4,710 bis 4,716 (1). Auf 360° erhitzt verwandelt sie sich unter Wärmeentwickelung in krystallinisches Arsen und zwar bei raschem Erhitzen unter Zischen und Dampfbildung. Sie ist weniger leicht oxydirbar als das krystallinische Arsen, verändert sich an feuchter Luft nur langsam und wird auch von verdünnter Salpetersäure nur schwierig angegriffen. Die bei der Marsh'schen Probe erhaltenen Spiegel scheinen derselben Modification anzugehören. — Das oben erwähnte pulverige Arsen erscheint unter dem Mikroscop aus perlschnurartig aneinander gereihten Kügelchen bestehend. Sein spec. Gew. beträgt bei 14° 4,710. Es geht bei 360° ebenfalls unter starker Wärmeentwickelung in die krystallinische Modification über, doch ist es leichter oxydirbar als das amorphe glasglänzende Arsen. Es gelang Bettendorf nicht das zuerst erscheinende gelbe Pulver, welches vielleicht eine dritte, weiche Modification darstellt, unverändert zu erhalten. Das spec. Gew. des krystallinischen Arsens fand Derselbe mit reiner wiederholt im Wasserstoffstrom sublimirter Substanz bei 14° = 5,726 bis 5,728.

C. Marignac (2) hat einige Verbindungen des Fünf-

(1) Vgl. Hittorf, Jahresber. f. 1865, 130. — (2) N. Arch. ph. nat. XXVIII, 5; Bull. soc. chim. [2] VIII, 323; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 237; J. pr. Chem. C, 398; Zeitschr. Chem. 1867, 111.

Arsen. Fluorverbindungen desselben.

fach - Fluorarsens beschrieben (1). *Kaliumarsenfluorid*, 2(KFl, $AsFl_5$) + $H_2\Theta$ bildet sich bei dem Auflösen von arsens. Kali in überschüssiger Flufssäure und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kleinen gut ausgebildeten rhombischen Prismen von der Combination P . $^1/_2$P . $\infty\bar{P}\infty$. $\infty\breve{P}\infty$. $\infty\breve{P}2$. $\bar{P}\infty$. $^1/_2\bar{P}\infty$. $\breve{P}\infty$. $^1/_3\breve{P}\infty$. 0P. Die Krystalle sind durch vorwiegende Entwickelung von 0P oder $\infty\bar{P}\infty$ tafelförmig ausgebildet und die Flächen 0P, $\infty\bar{P}\infty$ sowie die Macrodomen stark gestreift. Es ist P : P im macrodiagonalen Hauptschnitt = 84°0'; 0P : P = 104°20'; 0P : $\breve{P}\infty$ = 111°40'; 0P : $^1/_3\breve{P}\infty$ = 140°20'. In einer Röhre erhitzt schmilzt das Salz unter Entwickelung von Wasser und Flufssäuredämpfen. Seine Lösung wird durch Schwefelwasserstoff langsam gefällt. Verdampft man dieselbe wiederholt, so krystallisirt zuletzt *Kaliumarsenoxyfluorid*, KFl, $As\Theta Fl_3$ + $H_2\Theta$, in spitzen rhombischen Tafeln. Dieselbe Verbindung wird auch durch Auflösen von arsens. Kali in einer ungenügenden Menge von Flufssäure erhalten. Versetzt man die Lösung der beiden vorhergehenden Salze mit überschüssigem Fluorkalium und Flufssäure, so krystallisirt bei dem Erkalten der verdampften Lösung *Zweifach - Kalium-Arsenfluorid*, 2 KFl, $AsFl_5$ + $H_2\Theta$, in grofsen glänzenden an der Luft haltbaren rhombischen Prismen, gewöhnlich von der einfachen Combination ∞P . 0P, zuweilen mit den weiteren Flächen P . $\infty\breve{P}\infty$. $\infty\bar{P}2$. $\breve{P}\infty$. $2\breve{P}\infty$. Es ist ∞P : ∞P = 97°0'; $\infty\bar{P}2$: $\infty\bar{P}2$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 132°4'; 0P : $\breve{P}\infty$ = 147°10'. Durch öfteres Verdampfen und Wiederauflösen verliert dieses Salz Fluorwasserstoff und geht in *Zweifach-Kalium-Arsenoxyfluorid*, 4 KFl, $As_2\Theta Fl_8$ + 3 $H_2\Theta$ (vielleicht ein Doppelsalz : 2 KFl, $As\Theta Fl_3$ + 2 KFl, $AsFl_5$ + 3 $H_2\Theta$) über. Dieselbe Verbindung krystallisirt auch aus

(1) Zur Analyse zerlegte Marignac diese Doppelsalze durch Verdampfen mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Trockne, wobei kein Arsen verflüchtigt wird.

einer Lösung des Kaliumarsenoxyfluorides, wenn diese mit neutralem Fluorkalium versetzt wird. Sie bildet glänzende und gut erkennbare, aber sehr flächenreiche, meist auch verwachsene und daher nicht bestimmbare Krystalle.

Antimon.

Th. Rieckher (1) fand die Mengen des Antimons, welche aus den Antimonoxydlösungen bei der Behandlung mit Zink und verdünnter Säure in der Form von Metall gefällt und als Antimonwasserstoff abgeschieden werden, bei einigen Versuchen im Verhältniſs von 92 : 8 bis 96 : 4 stehend. Nur ein kleiner Bruchtheil des Metalls geht demnach in die Wasserstoffverbindung über (2).

Antimonpersulfidnatrium.

Th. Koller (3) theilte Seine Erfahrungen über die Darstellung von arsenfreiem Antimonpersulfidnatrium (Schlippe'schem Salz) mit.

Fluorverbindungen des Antimons.

C. Marignac (4) hat auch die Verbindungen des Fünffach-Fluornatriums, $SbFl_5$, untersucht. Dieses Fluorid, dessen Darstellung von Flückiger (5) vergebens versucht worden war, wird leicht durch Auflösen von Antimonsäurehydrat in Fluſssäure erhalten und bleibt nach dem Verdunsten im Vacuum als gummöse Masse zurück; in der Wärme verdampft hinterläſst die Lösung einen weiſsen unlöslichen Rückstand, der ein Oxyfluorid zu sein scheint. Durch Zusatz von Kali, Natron oder Ammoniak zu der mit Fluſssäure angesäuerten Lösung entstehen die Doppelfluoride (6). Sie krystallisiren ihrer leichten Löslichkeit wegen nur schwie-

(1) N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 10. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 228. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 136. — (4) In der S. 253 angeführten Abhandlung. — (5) Jahresber. f. 1852, 385. — (6) Um in diesen Verbindungen die Metalle zu bestimmen, erhitzte Marignac dieselben mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Verjagen des Fluorwasserstoffs; es wird dabei kein Fluorantimon verflüchtigt. Zur Bestimmung des Fluors wurde 1 Grm. des Doppelsalzes mit einer aus 1,12 Grm. Aetzkalk bereiteten Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium gemischt und dieser Mischung 1 Grm. kohlens. Kali zugesetzt; der aus Fluorcalcium und kohlens. Kalk bestehende Niederschlag wurde dann in bekannter Weise zerlegt. Sehr genaue Resultate liefert diese Methode nach Marignac nicht.

Antimon. Fluorverbindungen desselben.

rig, sind im festen Zustand luftbeständig, in Lösung aber veränderlich und werden durch öfteres Verdampfen theilweise in Oxyfluorverbindungen verwandelt. Ihre wässerige Lösung wird weder durch Säuren, noch durch Alkalien oder Schwefelwasserstoff gefällt. *Kalium-Antimonfluorid*, KFl, $SbFl_5$, krystallisirt aus der durch Verdampfen concentrirten Lösung des gummösen antimons. Kalis in wässeriger Flufssäure in dünnen Tafeln. Setzt man der Lösung überschüssiges Fluorkalium zu, so liefert sie durch Verdunsten *Zweifach-Kalium-Antimonfluorid*, 2 KFl, $SbFl_5 + 2 H_2\Theta$. Es krystallisirt in schönen glänzenden monoklinometrischen Prismen von der Combination $\infty P . \infty P\infty . (P\infty) . + P . - P . + 2P\infty . - 2P\infty$, von welchen Flächen die Hemipyramiden nur selten und untergeordnet auftreten. Es ist $\infty P : \infty P = 58^0 0'$; $\infty P : \infty P\infty = 119^0 0'$; $\infty P\infty : (P\infty) = 91^0 0'$; $(P\infty) : (P\infty)$ an der Hauptaxe $= 83^0 16'$; $-P : -P = 92^0 50'$; der spitze Axenwinkel $= 89^0 16'$. Das Salz schmilzt gegen 90^0 in seinem Krystallwasser und trocknet unter Entwickelung von Fluorwasserstoff zu einer gummösen, in Wasser nicht mehr löslichen Masse ein. Wird eine Lösung von Fünffach-Fluorantimon, welche freie Flufssäure enthält, mit kohlens. Natron versetzt, so krystallisirt nach dem Verdunsten *Natrium-Antimonoxyfluorid*, NaFl, $Sb\Theta Fl_3 + H_2\Theta$, in kleinen hexagonalen zerfliefslichen Prismen mit rhomboëdrischer oder sechsseitiger pyramidaler Zuspitzung. Durch Zusatz von Flufssäure zu letzterem Salz und Verdampfen wird *Natrium-Antimonfluorid*, NaFl, $SbFl_5$, erhalten. Es krystallisirt in würfelähnlichen Formen, ist aber doppelbrechend. In Lösung zersetzt es sich leicht und liefert durch Verdampfen wieder die vorhergehende Verbindung. *Ammonium-Antimonfluorid*, NH_4Fl, $SbFl_5$, bildet nadelförmige hexagonale, durch ein Rhomboëder (von etwa 96^0 Endkantenwinkel) zugespitzte Prismen. Aus der mit überschüssigem Fluorammonium versetzten Lösung desselben krystallisirt nach dem Verdunsten *Zweifach-Ammonium-Antimonfluorid*, $2(2 NH_4Fl, SbFl_5) + H_2\Theta$, in rectangulären plat-

tenförmigen Prismen von der Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P$, untergeordnet auch P nebst unbestimmbaren anderen Flächen (es ist $\infty P : \infty P = 91^0 0'$; $\infty \breve{P} : \infty \breve{P} \infty = 134^0 25'$; $\infty P : P = 148^0 25'$). Keines der Antimondoppelfluoride und keine der analogen Arsenverbindungen ist mit den entsprechenden Tantal- und Niobfluordoppelsalzen isomorph.

Tellur.

Zur Verarbeitung eines gemischten, aus Gold, Tellurgold, Tellursilber, kohlens. Salzen und Quarz bestehenden Tellurerzes wandte H. Schwarz (1) das folgende Verfahren an. Das gepulverte Erz wird, in mehrere Bechergläser vertheilt, mit starker Salpetersäure übergossen, nach der ersten heftigen Einwirkung gelinde damit erwärmt, die Mischung dann in einer Schale zur Trockne verdampft und der Rückstand zuerst mit Wasser, hierauf nach abermaligem Trocknen mit starker Salzsäure in der Wärme ausgezogen und zuletzt mit Königswasser digerirt. Aus dem wässerigen Auszug fällt man durch Salzsäure das Silber und aus der verdampften Lösung in Königswasser durch Eisenoxydulsalz das Gold. Die hierbei erhaltenen Flüssigkeiten und Waschwässer werden verdampft, mit dem salzs. Auszug vereinigt und das Tellur durch Zink oder durch schweflige Säure in der Wärme gefällt. Das abgeschiedene gewaschene und getrocknete Tellur läſst sich durch Erhitzen in einem Strom von Leuchtgas leicht in einer Glasröhre zu silberweiſsem Metall schmelzen. — Bei der Darstellung in gröſserem Maſsstabe hält übrigens Schwarz die Behandlung mit Chlorgas für vortheilhafter.

Zink.

Nach Versuchen von A. Siersch (2) wird Zink von Chlornatriumlösung unter Entwickelung von Wasserstoff, Bildung von Chlorzink-Chlornatrium und Abscheidung von Zinkoxyd angegriffen. Zinkoxyd löst sich in Chlornatriumlösung langsam in der Kälte, rascher und reichlicher in der

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 29. — (2) Wiener acad. Ber. LV (2. Abth.), 97; Chem. Centr. 1867, 510; im Auszug J. pr. Chem. C, 507; Zeitschr. Chem. 1867, 512; Bull. soc. chim. [2] IX, 48.

Wärme auf, indem die Lösung alkalische Reaction annimmt.

Zinkoxydsalze.

W. Heintz (1) hat über einige unter Seiner Leitung untersuchte phosphors. Salze des Zinkoxyds berichtet. Das nach Graham's Angabe (2) durch Fällen einer heifsen Lösung von schwefels. Zinkoxyd mit einer Lösung von phosphors. Natron bereitete Salz, für welches Graham die Formel $2\,ZnO, HO, PO_5 + 2\,HO$ aufgestellt hatte, erwies sich als das normale, von Debray (3) bereits namhaft gemachte, $(P\Theta)_2, Zn_3, \Theta_6 + 4\,H_2\Theta$, vielleicht mit einer kleinen Beimischung des $^2/_3$ fachs. Salzes. Dieselbe Zusammensetzung hat auch der krystallinische Niederschlag, welcher aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von schwefels. Zinkoxyd durch eine ebenfalls essigs. Lösung von phosphors. Natron gefällt wird, sowie derjenige, welcher sich aus einer siedenden Auflösung des phosphors. Salzes in verdünnter Phosphorsäure abscheidet; ein Salz von der Formel $(P\Theta)_2, Zn_2H_2, \Theta_6 + x\,H_2\Theta$ ist demnach bis jetzt nicht dargestellt. Alle diese Niederschläge sind krystallinisch und erscheinen unter dem Mikroscop aus rechtwinkeligen Blättchen und bei sehr langsamer Bildung aus rhombischen Täfelchen bestehend. Vor dem Löthrohr schmelzen sie zu farblosen, bei dem Erkalten undurchsichtig werdenden Perlen, im Platintiegel sind sie über der Gasflamme unschmelzbar.

Phosphors. Zinkoxyd-Ammoniak wird nach Versuchen von Rother erhalten, indem man schwefels. Zinkoxyd (64 Grm. des krystallis. Salzes) in verdünnter Lösung mit Phosphorsäure (100 Grm. 15procentiger), ebenfalls mit vielem Wasser verdünnt mischt, Ammoniak bis zur Lösung des entstandenen Niederschlags zusetzt (4) und die Lösung

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 356; Zeitschr. Chem. 1868, 15; Chem. Centr. 1868, 441. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 16. — (3) Jahresber. f. 1860, 72. — (4) Bei Anwendung von magnesiahaltigem Zinksalz bleibt ein Niederschlag von phosphors. Ammoniak-Magnesia, der nach der Klärung im verschlossenen Gefäfse abzufiltriren ist.

in einem flachen Gefäfse an die Luft stellt. Das Doppelsalz scheidet sich in farblosen, fest an der Schale haftenden Krusten ab, die aus mikroscopischen rectangulären Tafeln bestehen und deren Zusammensetzung im lufttrockenen Zustande der Formel $P\Theta, NH_4Zn, \Theta_3 + H_2\Theta$ entspricht. Das Salz schmilzt vor dem Löthrohr zu einem durchsichtig bleibenden Glase. Ersetzt man bei der Darstellung die Lösung der Phosphorsäure durch eine solche von phosphors. Natron, so wird ein im Aussehen ähnliches aber natronhaltiges und leicht schmelzbares Doppelsalz erhalten. Bei Anwendung concentrirterer Lösungen des schwefels. Zinkoxyds und der Phosphorsäure scheidet sich nach längerem Stehen in einem verschlossenen Gefäfse in der Kälte ein krystallinischer Niederschlag ab, der nach Analysen von Heintz und von H. Schweikert (1) lufttrocken die Formel $(P\Theta)_6, (NH_4)_8Zn_6, \Theta_{19} = 3\,PO_5, 4\,NH_4O, 6\,ZnO$, hat und demnach ein wasserfreies überbasisches Doppelsalz ist. Schweikert hat die Darstellung desselben nochmals beschrieben.

Zinkoxydsalze.

Der Versuch, phosphors. Zinkoxyd-Natron oder -Kali durch Auflösen von phosphors. Zinkoxyd in wenig alkalischer Lauge und Aussetzen der Lösung an die Luft zu erhalten, ergab Heintz ein negatives Resultat. Ein *Natrondoppelsalz* von der Formel $P\Theta, NaZn, \Theta_4$ erhielt aber unter Seiner Leitung L. Scheffer (2) durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. phosphors. Natron-Ammoniak mit 1 Mol. Zinkoxyd, Pulvern der emailartigen Schmelze, Schlämmen und Auswaschen mit kaltem Wasser. Es stellt ein wasserfreies weifses Pulver dar, das in Wasser und Essigsäure schwer löslich ist und selbst durch kochendes Wasser nicht zersetzt wird. Verdünnte Mineralsäuren lösen es mit Leichtigkeit.

Cadmium.

Nach W. Marmé (3) sind alle in Wasser und verdünnter Säure löslichen Cadmiumverbindungen giftig und veranlassen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 57; Zeitschr. Chem. 1868, 288. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 53; Zeitschr. Chem. 1868, 306. — (3) N. Repert. Pharm. XVI, 303.

bei innerlicher oder hypodermatischer Anwendung zunächst Entzündung der Magen- und Darmschleimhaut und später als entferntere Wirkung Schwindel, Erbrechen, Kräfteverfall und Krämpfe. 0,3 bis 0,6 Grm. eines Cadmiumsalzes sind bei der Einführung in den Magen zur Tödtung eines Kaninchens ausreichend; viel kleinere Mengen genügen bei der Einführung in das Gefäfssystem oder die Gewebe. Kohlens. Alkalien nebst Eiweifslösung sind die besten Gegengifte. Das resorbirte Cadmium läfst sich in allen Geweben nachweisen; die Elimination desselben erfolgt hauptsächlich durch die Nieren. — Schwefelcadmium ist nicht giftig.

Indium, und Verbindungen desselben.

Die Kenntnifs des Indiums (1) ist durch weitere Beiträge von Cl. Winkler (2) erweitert worden. Nach Seinen Beobachtungen scheint dieses Metall in der Natur nur spärlich und als schwer erkennbarer Trabant vorzukommen. Er fand dasselbe noch in der schwarzen Blende (Christophit) von Breitenbrunn in Sachsen im Betrag von 0,0062 pC., aber weder in der verwandten schwarzen Blende von Turcz in Ungarn, noch in schlesischem Galmei und den daraus erhaltenen Producten und ebensowenig (durch spectralanalytische Untersuchung) in irgend einem anderen Mineral. Da sich ferner ergeben hat, dafs das Indium seiner Schwerflüchtigkeit wegen in die ersten Producte der Zinkdestillation, das Zinkgrau und den Zinkstaub, in geringerer Menge übergeht, als in das Zink selbst, so bleibt dieses bis jetzt (aufser dem Röstflugstaub von Juliushütte) (3) das zweckmäfsigste Rohmaterial (4). Winkler empfiehlt, den daraus

(1) Jahresber. f. 1863, 236; f. 1864, 240; f. 1865, 230; f. 1866, 222. — (2) J. pr. Chem. CII, 273; Ann. ch. phys. [4] XIII, 490; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 207; Bull. soc. chim. [2] IX, 207. — (3) Jahresber. f. 1866, 222. — (4) In gröfserem Mafsstabe würde sich das Indium nach Winkler durch Rösten der gemahlenen Zinkblende (wobei alles Indium in schwefels. Salz übergeht), Auslaugen des Productes und Fällung der Lösung in der Siedehitze durch metallisches Zink erhalten lassen.

in bekannter Weise dargestellten Metallschwamm mit etwa der gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure zum Brei anzurühren und die Mischung so lange sich selbst zu überlassen, bis sie zu einer trockenen bröcklichen Masse geworden ist, die man zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure zum Dunkelrothglühen erhitzt. Man trägt sie hierauf zerrieben in kaltes Wasser ein, erwärmt allmälig zum Sieden, filtrirt die Lösung vom schwefels. Blei ab, fällt dieselbe nebst den Waschwassern durch überschüssiges Ammoniak und behandelt den Niederschlag von eisenhaltigem Indiumoxyd nach dem früher beschriebenen oder nach dem folgenden Verfahren. Die salzsaure Lösung des rohen Oxyds wird mit einer äquivalenten Menge Chlornatrium versetzt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in vielem kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wodurch der gröſsere Theil des Indiums als *fast* eisenfreies Schwefelmetall abgeschieden wird. Das saure Filtrat verdampft man zur Trockne und behandelt es in gleicher Weise; nach der dritten Fällung enthält die Lösung neben Eisenoxydul nur noch Spuren von Indium. — Zur Darstellung des metallischen Indiums in kleinem Maſsstabe ist die Reduction durch Wasserstoff zweckmäſsiger als die durch Kohle oder kohlenhaltige Flüsse, welche der erforderlichen hohen Temperatur wegen mit Verlust verknüpft ist; zur Reduction gröſserer Mengen ist Natrium vorzuziehen. Man schichtet das fein zerriebene Oxyd in einem Porcellantiegel mit dem gleichen Gewicht in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums, bedeckt die eingedrückte Mischung mit geschmolzen gewesenem Chlornatrium und erhitzt den Tiegel, der in einen zu verschlieſsenden Thontiegel eingesetzt wird, im Windofen zuerst mäſsig bis zur Beendigung der Reaction und dann zur Rothglühhitze. In der nach dem Erkalten zerschlagenen Masse findet sich dann ein Regulus von natriumhaltigem Indium. Zur Abscheidung des gröſsten Theiles des Natriums bringt man denselben in kaltes Wasser, wascht nach Been-

Indium, und Verbindungen desselben.

Indium, und Verbindungen desselben.

digung der heftigen Wasserstoffentwickelung das zerdrückte Metall mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether ab, erwärmt es in einem Porcellantiegel und übergiefst es in demselben mit geschmolzenem Cyankalium, mit dem man es einige Zeit im Schmelzen unterhält. Der so behandelte Regulus ist spröde, von der Farbe des Arseniknickels und noch natriumhaltig, obschon er das Wasser nicht mehr zersetzt. Zur weiteren Reinigung schmilzt man in einem Porcellantiegel etwas kohlens. Natron und trägt in die 1 bis 2 MM. tiefe Schicht ein vorher angewärmtes, 1 bis 2 Grm. schweres Stück des Metalls ein. Es verflüssigt sich schnell, geräth unter Ausstofsen von Natriumdämpfen in treibende Bewegung und bedeckt sich mit Schüppchen von Indiumoxyd; man entfernt die Flamme sobald alles Metall mit einer Haut überzogen ist und findet nach dem Erkalten den Regulus rein und vollkommen dehnbar. Die Reduction von Indiumchlorür durch Natrium ist nicht zu empfehlen; bei einem Versuche erfolgte (mit einer Mischung von 15 Grm. Chlorür und 10 Grm. Natrium) weit unter der Glühhitze die heftigste Explosion.

Das reine Indium ist dicht und ohne krystallinische Structur. Es ändert sein spec. Gew. (7,421 bei 16°,8) durch Hämmern und Auswalzen nicht, schmilzt bei 176° ohne sich an der Luft zu oxydiren und überzieht sich erst bei gesteigerter Temperatur mit einer grauen Haut von Suboxyd, die später Regenbogenfarben zeigt und zuletzt in gelbes Oxyd übergeht. In lebhafter Glühhitze verbrennt das Metall mit violetter Flamme und braunem Rauch zu Oxyd. Es ist viel schwerer flüchtig als Cadmium und Zink und kann in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom nicht destillirt werden (1)

(1) Schrötter hat nach einer vorläufigen Mittheilung (Wien. acad. Anz. 1867, 82) etwa 80 Grm. metallisches Indium aus gerösteter Freiberger Blende dargestellt und durch Umschmelzen im Wasserstoffstrom mit vollkommen blanker Oberfläche erhalten, theilweise auch in einer Atmosphäre von Wasserstoff in lebhaft metallglänzenden Kügelchen sublimirt.

Indium; und Verbindungen desselben.

und der darüber geleitete Wasserstoff brennt nicht mit blauer Flamme (nur das fein zertheilte Metall verdampft beim Glühen im Wasserstoffstrom in geringer Menge und veranlafst blaue Flammenfärbung). Eine Wasserstoffverbindung des Indiums scheint nach Winkler's Versuchen nicht zu existiren. In Bezug auf das electrische Verhalten bildet es mit dem Cadmium und Zink die Reihe —In Cd Zn+; es wird daher aus seinen Lösungen auch durch Cadmium metallisch gefällt und ist in feuchter kohlensäurehaltiger Luft viel schwieriger oxydirbar als diese beiden Metalle. Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwickelung langsam, von concentrirter Salzsäure rasch gelöst, von Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd oxydirt und durch concentrirte Schwefelsäure in pulveriges wasserfreies schwefels. Salz verwandelt. Essigsäure und Kalilauge wirken nicht darauf ein. — In dem Spectrum der Indiumflamme sind aufser der violetten Linie α und der blauen β noch zwei schwächere blaue Linien erkennbar, wenn man in den Brenner statt des Leuchtgases Wasserstoff unter Druck einströmen läfst.

Das Atomgewicht des Indiums fand Winkler jetzt 1) durch Umwandlung des reinen Metalls in wasserfreies Oxyd in drei Versuchen = 37,806 (1) bis 37,879 [wenn Indiumoxyd = InO und H = 1] und 2) durch Zersetzung von Natriumgoldchlorid mittelst des reinen Metalls und Bestimmung des abgeschiedenen Goldes (2) = 37,730 und 37,800; im Mittel aller Zahlen In = 37,813.

Oxyde des Indiums. Erhitzt man das durch Glühen des salpeters. Salzes dargestellte Oxyd im Wasserstoffstrom, so ändert es bei 180 bis 190° seine Farbe unter Bildung von Wasser in Grün oder Blaugrün, bei 220 bis 230° in Grau und bei 300° in tiefes Schwarz um; erst in schwacher

(1) In der Abhandlung findet sich die irrthümliche Zahl 37,811. — (2) S. die Beschreibung dieser Methode bei Kobalt; das Atomgewicht des Goldes Au ist bei der Berechnung = 196 angenommen.

Indium, und Verbindungen desselben.

Glühhitze erfolgt die Reduction zu Metall. Die schwarze bei 300° gebildete Substanz ist *Indiumsuboxyd*, In_2O. Es bildet ein lockeres, leichtes Pulver, das sich noch warm an die Luft gebracht, rasch aber ohne Erglimmen in Oxyd verwandelt, an Quecksilber kein Metall abgiebt, von concentrirter Salpetersäure augenblicklich unter Entwicklung von Stickoxyd, von verdünnten Säuren langsam unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird. Die Zusammensetzung des grünen Reductionsproductes fand Winkler der Formel $In_7O_6 = 5\,InO + In_2O$, die des grauen der Formel $In_6O_5 = 4\,InO + In_2O$ entsprechend; doch läfst Er es unentschieden, ob diese Substanzen wohl definirte Verbindungen sind und ob die grüne Farbe nicht durch einen schwachen Eisengehalt verursacht wird (einmal wurde bei unvollständiger Reduction sehr reinen Indiumoxydes ein lichtblaues Product erhalten). Das reine, durch Glühen des Hydrats erhaltene *Indiumoxyd*, InO, hat eine licht erbsengelbe Farbe (dunkelgelbes Oxyd ist eisenhaltig), die sich beim Erhitzen verdunkelt und während des Glühens in Rothbraun übergeht. Glüht man abgeröstetes Schwefelindium mit salpeters. Kali und kohlens. Natron, so bleibt bei dem Auskochen der Schmelze Indiumoxyd als sehr fein vertheiltes, sich langsam absetzendes weifses Pulver zurück (1). Es ist selbst in Weifsglühhitze nicht flüchtig und verbindet sich mit Säuren unter Erhitzung. Das Hydrat wird durch Ammoniak aus Indiumlösungen in der Kälte als gallertiger weifser Niederschlag gefällt, der an der Luft zu hornartigen Stücken eintrocknet, und geglüht ein lichtgelbes bis weifses dichtes Oxyd hinterläfst. In der Siedehitze gefälltes Hydrat ist dagegen dicht und schwer und giebt geglüht ein

(1) Winkler giebt nicht an, ob und welche Unterschiede zwischen diesem und dem licht erbsengelben Oxyde bestehen. Das letztere wird um so heller, je vollständiger durch wiederholte Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff in der oben angegebenen Weise der Eisengehalt entfernt ist.

Indium, und Verbindungen desselben.

erdiges Oxyd. Die Zusammensetzung des lufttrockenen Hydrates entspricht der Formel 5 InO, 6 HO; bei 100° geht es in das Hydrat InO, HO über. Die Indiumoxydsalze geben mit Ammoniak, mit kohlens. und doppelt-kohlens. Natron (mit diesem unter Entwickelung von Kohlensäure) weifse, im Ueberschufs des Fällungsmittels unlösliche Niederschläge; Gegenwart von Weinsäure hindert die Fällung durch Ammoniak. Kali und Natron geben eine weifse, im Ueberschufs lösliche Fällung; die alkalische Lösung trübt sich bald. Auch kohlens. Ammoniak fällt einen weifsen Niederschlag, der sich im Ueberschufs wieder löst und aus dieser Lösung in der Siedehitze unter Kohlensäureentwickelung gefällt wird. Phosphors. Natron giebt einen weifsen, in Aetzkali löslichen Niederschlag, der sich ebenfalls bald wieder aus der Lösung abscheidet; Ferrocyankalium einen weifsen, einfach-chroms. Kali einen gelben Niederschlag; Ferridcyankalium, zweifach-chroms. Kali und Gallustinctur geben keine Fällung. Oxalsäure erzeugt nur in concentrirten neutralen Lösungen einen krystallinischen Niederschlag, die Fällung ist immer unvollständig; kohlensaurer Baryt scheidet dagegen alles Indium ab. Schwefelwasserstoff fällt neutrale und essigs. Lösungen vollständig, mit einer Mineralsäure versetzte schwach saure theilweise, stark saure nicht; bei sehr grofser Verdünnung wird in diesem Falle die Wirkung der Säure paralysirt, weshalb eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte saure Indiumlösung sich bei dem Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung von Schwefelindium trübt. Der citron- bis feurig-gelbe Niederschlag färbt sich bei dem Erhitzen mit Mehrfach-Schwefelammonium weifs, löst sich zuweilen theilweise und scheidet sich dann bei dem Erkalten mit weifser Farbe und voluminöser Beschaffenheit wieder ab. Auch die Lösung des Indiumoxyds in überschüssigem kohlens. Ammoniak wird durch Schwefelwasserstoff weifs gefällt (1).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 241.

Indium, und Verbindungen desselben.

Schwefels. Indiumoxyd bleibt, wenn die wässerige Lösung bei 100° verdampft wird, als gummöse Masse von der Zusammensetzung $InO, SO_3 + 3HO$ zurück und geht zwischen 250 und 300° in schwammig aufgeblähtes wasserfreies Salz über. Das letztere wird in starker Glühhitze zuerst zu schwerlöslichem basischem Salz und hinterläfst zuletzt reines Oxyd. Das *salpeters. Salz* krystallisirt aus der sauren (schwierig aus der neutralen) Lösung in langen Säulchen oder Nadeln von der Formel $InO, NO_5 + 3HO$, welche bei 100° 2 Aeq. Wasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen vor der vollständigen Zersetzung unlösliches basisches Salz liefern. Das durch Fällen neutraler Indiumoxydlösungen mit wässeriger Oxalsäure oder mit oxals. Alkalien zu erhaltende *oxals. Salz* ist ein krystallinisches weifses Pulver von der Formel $InO, C_2O_3 + 2HO$, schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus der heifs bereiteten Lösung in durchsichtigen Kryställchen. Bei Luftabschlufs geglüht hinterläfst es sammtschwarzes Suboxyd, im Wasserstoffstrom metallisches Indium. In Chlorgas überzieht sich das blanke Metall in der Kälte mit einer weifsen Haut; in der Wärme schmilzt es zu einer braunen Masse, die bei starkem Erhitzen mit gelbgrünem Licht zu Chlorid verbrennt. *Indiumchlorid*, $InCl$, sublimirt bei anfangender Weifsglühhitze ohne zu schmelzen in weifsen weichen Blättchen, bei Luftzutritt unter theilweiser Zersetzung und Bildung von nichtflüchtigem Oxychlorid. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch in der wässerigen Lösung, wenn diese über 100° verdampft wird. Mit den alkalischen Chlormetallen bildet das Indiumchlorid gut krystallisirende Doppelsalze. — Mit Schwefel verbindet sich Indium auf trockenem Wege erst in der Glühhitze. Das so erhaltene *Schwefelindium* (das auch durch Erhitzen von Indiumoxyd mit Schwefel dargestellt werden kann) ist braun, unschmelzbar und vollkommen feuerbeständig. Schmilzt man eine Mischung von Indiumoxyd, Schwefel und kohlens. Natron einige Zeit bei Rothglühhitze und läfst

sodann die Schmelze langsam erkalten, so bleibt bei dem Auslaugen derselben krystallisirtes Schwefelindium in glänzenden gelben bis gelblich-grünen, dem Musivgold ähnlichen Schuppen zurück. — Eine Mittheilung von Richter (1) über Indium enthält nur Bekanntes.

Zinn. Zinnsäuren.

C. F. Barfoed (2) hat bezüglich der characteristischen Unterschiede der beiden Zinnsäuren eine Reihe von Beobachtungen gesammelt, welche die bis jetzt vorliegenden Angaben (3) über die Eigenschaften derselben ergänzen und theilweise berichtigen.

Verhalten gegen Natronlauge. Gewöhnliche oder *a* Zinnsäure ist in Natronlauge leicht löslich und wird durch einen Ueberschufs derselben aus dieser Lösung nicht abgeschieden. Meta- oder *b* Zinnsäure wird aus ihrer nicht zu verdünnten sauren, sowie aus der kalischen Lösung durch Natronlauge vollständig als Natronsalz gefällt. Der Niederschlag ist leicht löslich in Wasser (4), unlöslich in verdünnter Natronlauge und in schwachem Weingeist. Getrocknet bildet er weifse gummiartige Körner, welche sich im gepulverten Zustand durch Behandeln mit Salzsäure und nachherigem Zusatz von Wasser lösen lassen. Für ein solches, aus der salzs. Lösung der Metazinnsäure durch Natronlauge gefälltes, mit Weingeist gewaschenes und bei 100° getrocknetes Präparat fand Barfoed die Zusammensetzung $NaO, 9 SnO_2 + 8 HO$.

Verhalten gegen Salzsäure. Die Salzsäureverbindung der *a* Zinnsäure löst sich leicht in Salzsäure vom spec. Gewicht 1,1. Unterwirft man diese sich nur langsam verändernde Lösung der Destillation, so verflüchtigt sich alles

(1) Compt. rend. LXIV, 827; Bull. soc. chim. [2] VIII, 170; Chem. Centr. 1868, 95; Phil. Mag. [4] XXXIV, 33. — (2) Aus Kongelige danske Videnskabernes Selskabs Skrift. [5], naturvidensk. og mathem. Afd., VII, im Auszug J. pr. Chem. CI, 368; Chem. Centr. 1868, 344; Bull. soc. chim. [2] VIII, 406. — (3) Vgl. insbesondere Jahresber. f. 1864, 242. — (4) Fremy fand das metazinns. Natron sehr schwerlöslich, Jahresber. f. 1847/48, 439.

Zinnsäuren. Zinn in der Form von Zinnchlorid. Die Salzsäureverbindung der Metazinnsäure ist in Salzsäure von 1,1 spec. Gewicht unlöslich und kann durch Waschen mit einer solchen Säure leicht rein erhalten werden. Die frisch bereitete vollkommen reine Verbindung giebt eine farblose Lösung; die gewöhnliche gelbe Farbe derselben rührt z. Th. von einem Rückhalt an Salpetersäure (welche die Bildung von freiem Chlor veranlafst), z. Th. von einem Eisengehalt oder anderen Verunreinigungen her. Die Lösung zersetzt sich ziemlich rasch, um so leichter je verdünnter sie ist und je weniger freie Säure sie enthält; auch die feste Verbindung erfährt eine ähnliche Umwandlung und wird theilweise unlöslich. Durch concentrirte Salzsäure wird die frisch bereitete nicht getrocknete Metazinnsäure (weniger leicht die bei 100° getrocknete) allmälig in Zinnsäure verwandelt (1), und zwar steigt die Menge der umgewandelten Säure mit der Quantität der Salzsäure, der Dauer des Contactes und mit der Temperatur. Sie betrug unter übrigens gleichen Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur 7,7 pC.; bei 55° 34,8 pC.; bei 100° 75,8 pC. der angewandten Metazinnsäure, und bei gleicher Temperatur nach einem Tage 25,2 pC.; nach zwei Tagen 34,8 pC.; 1 Grm. Metazinnsäure ging durch 6 tägige Behandlung mit 35 Grm. starker Salzsäure bei 100° vollständig in Zinnsäure über. Die salzs. Lösung der Metazinnsäure enthält demnach immer mehr oder weniger Zinnsäure, welche in der oben angegebenen Weise abgeschieden werden kann, und hieraus erklärt sich die Thatsache, dafs auch die salzs. Lösung der Metazinnsäure bei der Destillation eine gewisse Menge Zinnchlorid liefert (2). *Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.* Die Niederschläge, welche Schwefelwasserstoff in den Lösungen der beiden Zinnsäuren erzeugt, stellen immer nur Gemenge

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 199; ferner über die Bildung von Metazinnsäure aus *a* Zinnsäure in saurer Lösung ebendaselbst und Jahresber. f. 1847/48, 441. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 184.

von Zweifach-Schwefelzinn mit *a* oder *b* Zinnsäurehydrat dar; sie sind jedoch nicht identisch. Frisch bereitete concentrirte und saure Lösungen von Zinnchlorid geben einen lichtgelben Niederschlag, der seine Farbe unverändert bewahrt; nicht saure Lösungen einen rothgelben und sehr verdünnte Lösungen einen weifsen, erst beim Auswaschen sich gelb färbenden Niederschlag. Alle diese Niederschläge enthalten im feuchten Zustande nach dem Auswaschen neben Zweifach-Schwefelzinn variable Mengen von *a* Zinnsäure (in dem gewaschenen chlorfreien noch feuchten Niederschlage wurden auf 59 Th. Zinn 25,1 bis 30,9 Th. Schwefel gefunden); sie lösen sich leicht in alkalischer Lauge und in erwärmter schwacher Salzsäure und die Lösung zeigt alle Reactionen der *a* Zinnsäure. Bei dem Trocknen nehmen sie unter fortwährendem Aushauchen von Schwefelwasserstoff eine dunkelbraune bis fast schwarze Farbe an und sind dann in Natronlauge nicht mehr völlig löslich. Metazinnsäure wird von Schwefelwasserstoff nur schwierig und sehr langsam angegriffen. Verdünnte salzsaure Lösungen derselben geben mit Schwefelwasserstoff eine weifse, wesentlich aus dem Hydrat der Säure bestehende Fällung, concentrirte eine gelbbraune; beide Niederschläge nehmen nach 24-stündiger Aufbewahrung in verschlossenen Gefäfsen eine dunkelbraune und beim Trocknen unter Entweichen von Schwefelwasserstoff eine schwarze Farbe an. Da bei der Auflösung der Metazinnsäure in starker Salzsäure eine gewisse mit den Umständen veränderliche Menge von Zinnsäure entsteht, so sind diese Niederschläge Mischungen derjenigen, welche die reine Zinnsäure und die reine Metazinnsäure für sich geben würden; sie enthalten daher neben Zweifach-Schwefelzinn Zinnsäure und Metazinnsäure und sind durchschnittlich an Schwefel ärmer als die aus Zinnsäure dargestellten (der Schwefelgehalt betrug bei verschiedenen Bestimmungen 8,6 bis 29,16 Th. auf 59 Th. Zinn). Mit Natronlauge behandelt hinterlassen sie einen weifsen Rückstand von metazinns. Natron und

Zinnsäuren.

Zinnsäuren. geben auch mit farblosem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium anfänglich einen weifsen Niederschlag, der erst beim Erwärmen verschwindet. In Ammoniak, Kalilauge und Salzsäure sind sie in der Wärme ziemlich leicht löslich. — Auf Grund dieser Thatsachen hält Barfoed die Behandlung mit Natronlauge für das geeignetste Mittel sowohl zur qualitativen Nachweisung als zur Scheidung der beiden Zinnsäuren. Zur quantitativen Bestimmung empfiehlt Er in einem aliquoten Theil der sauren Lösung den ganzen Gehalt an Zinn und in einem anderen durch Fällen mit Natronlauge den Gehalt an Metazinnsäure zu ermitteln. In dem hierbei erhaltenen Filtrat und Waschwasser kann zur Controle die *a* Zinnsäure durch Ansäuren mit Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden und in bekannter Weise bestimmt werden.

T. Musculus (1) bespricht in einer vorläufigen Notiz die Existenz zweier zwischen dem Zinnsäurehydrat (SnO_2, HO) und dem Metazinnsäurehydrat (Sn_5O_{10}, 5 HO) intermediären Hydrate, welche aus dem ersteren bei der Aufbewahrung in Wasser entstehen. Das (durch Fällung von Zinnchlorid mit Ammoniak) frisch bereitete Zinnsäurehydrat ist in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure sowie in Aetzkali leicht löslich und wird durch sehr überschüssige Kalilauge als krystallinisches Kalisalz gefällt. Nach mehrstündiger Aufbewahrung unter Wasser hat es die Löslichkeit in Salpetersäure verloren und giebt in kalischer Lösung mit überschüssigem Kali einen amorphen Niederschlag (zweites Hydrat). Nach mehreren Tagen ist es auch in Salzsäure nicht mehr, wohl aber noch in Kalilauge löslich (drittes Hydrat). Von der Metazinnsäure, in welche diese beiden Hydrate nach einiger Zeit übergehen, unterscheiden sie sich dadurch, dafs sie bei Gegenwart alkalischer Chlormetalle in concentrirter Salz- und Salpetersäure noch löslich sind.

(1) Compt. rend. LXV, 961; Zeitschr. Chem. 1868, 85; Chem. Centr. 1868, 343; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 401; ausführlicher Ann. ch. phys. [4] XIII, 96.

Zinnsäuren. Behandelt man Metazinnsäure mit concentrirter kochender Kalilauge, so bilden sich zuerst die dem dritten und zweiten Hydrat entsprechenden Kalisalze, die sich ihrer Schwerlöslichkeit wegen abscheiden; erst wenn die Lösung sehr concentrirt geworden ist, bilden sich Krystalle von gewöhnlichem zinns. Kali. Das Kalisalz des zweiten Hydrates enthält auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq., das des dritten auf 1 Aeq. Kali 3 Aeq. Zinn; den entsprechenden Säuren sind daher die Formeln

$Sn_2H_2O_6$ für das zweite Hydrat
$Sn_3H_3O_9$ für das dritte Hydrat

beizulegen. Kocht man Metazinnsäurehydrat mit concentrirter Salzsäure und leitet man in die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit Salzsäuregas bis zur Sättigung, so entsteht ein Niederschlag, welcher das Hydrat $Sn_3H_3O_9$ enthält; die rückständige saure Lösung hinterläfst bei dem Verdampfen eine krystallinische, sehr zerfliefsliche, theilweise in Aether lösliche Masse, nach Musculus ein Gemenge von krystallisirtem gewässertem Zinnchlorid und der Salzsäureverbindung des Hydrats $Sn_2H_2O_6$. Musculus nimmt auf Grund dieser Beobachtungen eine Reihe von Polyzinnsäuren an, welche den Polysiliciumsäuren analog sind.

Zinns. Natron. Von dem zinns. Natron waren bis jetzt die Hydrate

$SnNa_2\Theta_3 + 3H_2\Theta$ (1)
$SnNa_2\Theta_3 + 8H_2\Theta$ (2)
$SnNa_2\Theta_3 + 9H_2\Theta$ (3)

bekannt. A. Scheurer-Kestner (4) hat nun aus einer verdünnten Lösung von zinns. Natron durch Verdunsten bei niederer Temperatur ein in langen Prismen krystallisirtes Salz von der Formel $SnNa_2\Theta_3 + 10H_2\Theta$ erhalten. Die Krystalle bilden sich nur in reinen und insbesondere kein überschüssiges Natron enthaltenden Lösungen; sie

(1) L. Gmelin's Handbuch d. Chemie, 4. Aufl., III, 98; Jahresber. f. 1855, 346; f. 1859, 200; f. 1865, 239. — (2) Jahresber. f. 1857, 650. — (3) Jahresber. f. 1865, 240. — (4) Bull. soc. chim. [2] VIII, 389; Zeitschr. Chem. 1868, 352; Chem. Centr. 1868, 347.

verwittern leicht und zersetzen sich in wässeriger Lösung schon gegen 80° unter Abscheidung von Zinnsäurehydrat. Zusatz von Natron hindert dieses Zerfallen.

Zinnchlorür. G. Th. Gerlach (1) fand sowohl die gut ausgebildeten Krystalle des reinen Zinnchlorürs, als die nadelförmigen, wie sie im Handel vorzukommen pflegen, und die blätterig-schuppigen, welche aus Laugen krystallisiren, die reich sind an Zinnoxyd, nach der Formel $SnCl_2 + 2 H_2O$ zusammengesetzt. Mit demselben Wassergehalt krystallisirt es auch aus einer wässerigen Lösung gleicher Molecüle Zinnchlorür und Zinnchlorid, während das letztere in Lösung bleibt. Das von Scheurer-Kestner beschriebene Salz (2) mit 4 Mol. Wasser liefs sich nach dem vorgeschriebenen Verfahren nicht darstellen (3). — Gerlach hat ferner das spec. Gewicht der wässerigen Lösungen des Zinnchlorürs von verschiedener Concentration bestimmt. In dem folgenden Auszug Seiner Resultate ist unter p der Procentgehalt der Lösung an krystallisirtem Salz, unter d das spec. Gewicht bei 15° gegeben.

p	d	p	d	p	d
0	1,0000	25	1,1855	55	1,5106
5	1,0331	30	1,2300	60	1,5823
10	1,0684	35	1,2779	65	1,6598
15	1,1050	40	1,3298	70	1,7452
20	1,1442	45	1,3850	75	1,8399
		50	1,4451		

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 131; Zeitschr. Chem. 1868, 306; Bull. soc. chim. [2] IX, 248. — (2) Jahresber. f. 1860, 185. — (3) C. Nöllner (Zeitschr. Chem. 1867, 693; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 322; Bull. soc. chim. [2] IX, 210) erhielt durch Vermischen von concentrirter Zinnsalzlösung mit chlornatriumhaltiger Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroscop aus Cubooctaëdern und Würfeln bestehend erschien. In Wasser sind diese Kryställchen leicht löslich, schwieriger in concentrirter sehr saurer Zinnlösung und fast nicht in starkem Weingeist. Durch Auspressen und Auswaschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit ergaben sie die Zusammensetzung SnCl 1,5; NaCl 97,0; HO 1,5 pC. Sie scheinen daher kein eigentliches Doppelsalz zu sein. Auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen reagiren sie mit Wasser befeuchtet sauer.

Frisch bereitete Lösungen von Zinnchlorid werden durch Zinnchlorür nicht gefärbt; solche die einige Zeit aufbewahrt wurden, erhalten dadurch eine gelbe Farbe, nach Gerlach's Annahme in Folge eines Gehaltes an Zinnoxychlorid, welches in der älteren Lösung neben saurem Zinnchlorid enthalten ist. In einer concentrirten wasserhellen Lösung von Zinnoxychlorid löst sich Zinnchlorür mit dunkelbrauner Farbe (1).

Blei. Chlorblei.

Nach J. C. Bell (2) löst sich 1 Th. Chlorblei bei 16°,5 in 105,2 Th. Wasser (die Lösung enthält 0,9414 pC. Chlorür) (3). Die bei derselben Temperatur gesättigte Lösung in Salzsäure vom spec. Gewicht 1,116 enthält 2,566 pC. Chlorblei und die ebenfalls bei 16°,5 gesättigte Lösung in Wasser, welches mit 1 bis 10 pC. Salzsäure von 1,116 spec. Gewicht versetzt wurde, die folgenden Mengen :

Wasser mit	1	2	3	4	5	pC. Salzsäure
die Lösung enthält	0,3470	0,2015	0,1656	0,1459	0,1310	pC. Chlorblei
Wasser mit	6	7	8	9	10	pC. Salzsäure
die Lösung enthält	0,1078	0,1007	0,0991	0,0968	0,0931	pC. Chlorblei

Schwefels. Bleioxyd.

Nach G. F. Rodwell (4) wird schwefels. Bleioxyd durch trockenes Ammoniak in der Glühhitze unter Bildung von Bleisubsulfür (Pb_2S), Bleisulfür, Wasser, schwefels. Ammoniak und Ausscheidung von Stickstoff zersetzt (5). Die Bestimmung der Zersetzungsproducte ergab bei mehreren Versuchen die Zersetzungsgleichung :

$$7 PbSO_4 + 20 NH_3 = 3 PbS + 2 Pb_2S + 22 H_2O + 2[(NH_4)_2SO_3] + 8 N_2.$$

(1) Darüber, daſs diese Färbung auf der Gegenwart von Metazinnsäure beruht, vgl. Jahresber. f. 1859, 199. — (2) Chem. News XVI, 69. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 138. — Bell macht noch darauf aufmerksam, daſs Chlorblei nur aus schwacher Salzsäure in Nadeln, aus Wasser aber in keilförmigen und aus starker Salzsäure in rhombischen Kryställchen anschieſst (die Krystallform des aus Salzsäure krystallisirten Chlorblei's wurde schon längst von Schabus bestimmt, vgl. Jahresber. f. 1850, 322). — (4) Chem. News XV, 137; Zeitschr. Chem. 1867, 350; J. pr. Chem. CIII, 507. — (5) Vgl. über die Reduction des schwefels. Blei's durch Wasserstoff L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 129 und Jahresber. f. 1863, 242.

Thallium. A. E. Nordenskiöld (1) hat in einem neuen, aus der verlassenen Kupfergrube zu Skrikerum in Småland (Schweden) stammenden Mineral, welches Er als *Crookesit* bezeichnet, einen 16,2 bis 18,5 pC. betragenden Gehalt an Thallium, verbunden mit Selen, Kupfer und Silber, aufgefunden. Vgl. den mineralogischen Theil dieses Berichtes.

Zur Gewinnung des Thalliums aus dem bei der Schwefelsäurefabrikation sich ergebenden Röststaube arsenhaltiger Schwefelkiese fand Wöhler (2) das folgende Verfahren zweckmäfsig (3). Man kocht den Staub wiederholt mit Wasser, das mit Schwefelsäure schwach angesäuert ist (4), aus, fällt aus dem (zur Vermeidung der gleichzeitigen Abscheidung von arseniger Säure) vorher nicht concentrirten, filtrirten Auszug durch Salzsäure das Thalliumchlorür und verwandelt dieses nach dem Waschen mit Wasser durch Verdampfen mit Schwefelsäure in neutrales schwefels. Salz, aus dessen Lösung man das Thallium, um die Verunreinigung mit anderen Metallen zu verhüten, durch den electrischen Strom abscheidet. Man hängt zu diesem Zweck in die Lösung ein unten mit Blase verbundenes weites Glasrohr, das bis zur Höhe der Thalliumlösung mit angesäuertem Wasser gefüllt ist und befestigt in demselben eine Zinkplatte, die man an ihrem oberen Ende fest mit einem in die Thalliumlösung eingesenkten Platin- oder Kupferdraht verbindet (5). Das nach einigen Tagen ganz vollständig am Draht abgeschiedene Thallium wird bei möglichstem

(1) Aus Ofvers. of kongl. Vetensk. acad. forhandl. 1866, Nr. 10 in Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 127; J. pr. Chem. CII, 456; Zeitschr. Chem. 1867, 540; Dingl. pol. J. CLXXXV, 404; Bull soc. chim. [2] VII, 409; Chem. News XVI, 29. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 263; Bull. soc. chim. [2] IX, 462; Phil. Mag. [4] XXXIV, 222. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 178 ff. — (4) Aus dem mit reinem Wasser bereiteten Auszug scheidet sich beim Erkalten zuweilen rothes Jodthallium ab, dessen Jodgehalt von dem bei der Fabrikation angewandten Chilisalpeter stammt. — (5) Silber, Blei und Zinn können in derselben Weise, am besten unter Anwendung einer Thonzelle, schön krystallisirt erhalten werden.

Luftabschlufs abgewaschen, zwischen Papier geprefst, getrocknet und mit Cyankalium zu einem Regulus geschmolzen. Vgl. unten.

Thalliumamalgam.

Nach J. Regnauld (1) erfolgt die Bildung des Thalliumamalgams (wie die des Kalium-, Natrium- und Cadmiumamalgams) (2) leicht und unter Wärmeentwickelung und das Thalliumamalgam verhält sich daher auch, in Uebereinstimmung mit der von Regnauld aufgestellten Regel (3), electronegativ gegen das reine Metall (4).

Thalliumverbindungen.

Carstanjen (5) hat das Thallium in einem Röstflugstaube, welcher von Kiesen (6) aus dem Siegener Lande (von dem Kieslager bei Meggen) stammte, in bedeutender, bis 3,5 pC. betragender Menge aufgefunden und daraus in gröfseren Quantitäten im Wesentlichen nach dem auch von Wöhler befolgten Verfahren (S. 274) dargestellt. Er findet es zweckmäfsig, das metallische, durch Zink gefällte Thallium zuerst unter Wasser zur Masse zu kneten, dann

(1) Compt. rend. LXIV, 611; Instit. 1867, 109; J. pharm. [4] V, 251; J. pr. Chem. CI, 255; Zeitschr. Chem. 1867, 349; Bull. soc. chim. [2] VIII, 169. — (2) Jahresber. f. 1861, 313. — (3) Ebendaselbst. — (4) Otto hat (J. pr. Chem. CII, 185; Bull. soc. chim. [2] IX, 212) seine Ansichten über die Stellung des Thalliums in der Reihe der Metalle dargelegt. Er betrachtet dasselbe wegen seines schwach electropositiven Characters, der Eigenschaften seines Chlorürs, Jodürs u. a., sowie wegen seines Verhaltens zu Schwefelwasserstoff als dem Blei zunächststehend und sieht insbesondere in der Ersetzbarkeit des Kaliums im Glase (Jahresber. f. 1866, 865) durch Thallium so wenig einen Beweis für die alkalische Natur des letzteren, als die Ersetzbarkeit des Blei's im Glase durch Baryum, Strontium oder Calcium und andere Analogieen diese Metalle zu den Schwermetallen neben das Blei zu stellen berechtigen. — (5) J. pr. Chem. CII, 65, 129; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 69. — (6) Dieser Kies ist mit schwarzen mattglänzenden Pünktchen durchsäet, welche nach Carstanjen's Vermuthung aus Schwefelthallium bestehen. — Das Hangende der Kieslager von Meggen wird durch thonige und schwerspäthige Schichten gebildet, von welchen die letzteren ebenfalls thalliumhaltig sind. Carstanjen glaubt daher, dafs der Thalliumgehalt der Kiese aus diesem Schwerspath stamme. Schwefels. Thalliumoxydul geht im Wasserstoffstrom geglüht theilweise in Schwefelthallium über. Vgl. S. 280.

Thalliumverbindungen.

durch kräftige Hammerschläge auf dem Ambos zu dichten Würfeln zu vereinigen und diese wohl abgetrocknet im Porcellantiegel ohne Zusatz irgend eines Flusses einzuschmelzen und in Stangen zu gieſsen. Die geringe Menge des bei dem Schmelzen sich bildenden Thalliumoxyduls entfernt die etwaigen metallischen Verunreinigungen vollkommen. — Im Besitz dieses Materials hat Carstanjen eine Revision der Thalliumverbindungen begonnen und die erhaltenen Resultate in einer ersten Abhandlung dargelegt, welcher wir nur die folgenden, von früheren Beobachtern (1) nicht angegebenen Thatsachen entnehmen.

Schwefelthallium. Thallium verbindet sich mit Schwefel nicht nur zu Einfach- und Dreifach-Schwefelthallium, sondern auch zu intermediären, durch leichte Krystallisirbarkeit ausgezeichneten Sulfiden. *Einfach-Schwefelthallium* wird (auſser der Fällung neutraler Thalliumoxydulsalze durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium) auch durch Zusammenschmelzen von 204 Th. Thallium mit 16 Th. Schwefel (wozu Gebläsefeuer erforderlich ist) als schwarze glänzende spröde Masse von krystallinischer Structur, aber ohne deutlich ausgebildete Krystalle erhalten; *Dreifach-Schwefelthallium*, TlS_3, nur durch Zusammenschmelzen von Thallium mit mehr als 3 Aeq. Schwefel und Verdampfen des überschüssigen Schwefels bei Luftabschluſs. Das letztere ist schwarz, leicht schmelzbar, bei Sommertemperatur weich, zu Fäden ziehbar, unter 12° spröde mit glasigem Bruch; es wird von verdünnter Schwefelsäure nur in der Wärme angegriffen und ohne Abscheidung von Schwefel gelöst; auch an Schwefelkohlenstoff giebt es keinen Schwefel ab. Mit Einfach-Schwefelthallium zusammeugeschmolzen liefert es ein in grauschwarzen Prismen krystallisirendes intermediäres Schwefelmetall. Solche krystallisirbare intermediäre Sulfide von wechselnder Zusammensetzung werden auch durch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 176 ff.; f. 1863, 248 ff.; f. 1864, 247 ff.; f. 1865, 248 ff.; f. 1866, 238.

Thalliumverbindungen.

Fällung des sogenannten Thalliumsesquichlorides mit Schwefelammonium, oder durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Thallium mit Mengen von Schwefel, die zwischen 1 und 3 Aeq. betragen, erhalten. Carstanjen fand für zwei solcher Sulfide die Zusammensetzung $TlS + TlS_3$; $5\,TlS + 3\,TlS_3$. An Schwefelkohlenstoff geben sie keinen Schwefel ab, wohl aber (eben so wie das Trisulfid) beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre. Alle Schwefelverbindungen des Thalliums werden beim Glühen im Wasserstoffstrom zersetzt (1). — Gleiche Aequivalente Thallium und Selen verbinden sich in der Wärme leicht, ohne Feuererscheinung. Das so erhaltene *Selenthallium*, TlSe, ist schwarz, leicht schmelzbar, im erstarrten Zustande schlackig-blasig, hart und spröde und wird an der Luft mifsfarbig. Es wird von Wasser nicht und von verdünnter Schwefelsäure nur in der Wärme angegriffen und unter Entwickelung von Selenwasserstoff langsam gelöst. Wendet man auf 1 Aeq. Thallium mehr als 1 und weniger als 3 Aeq. Selen an, so krystallisirt das Product beim Erkalten in strahlig gruppirten Säulen, welche an der Luft haltbar sind, und auf welche verdünnte Schwefelsäure nicht und concentrirte nur in der Wärme unter Abscheidung von Selen und Bildung von schwefliger Säure einwirkt. Eine bestimmte Verbindung von der Formel $TlSe_3$ scheint sich auf trockenem Wege nicht erhalten zu lassen. Mit Phosphor kann Thallium durch Zusammenschmelzen (entgegen der Angabe von Lamy) nicht verbunden werden und auch durch Glühen des phosphors. Thalliums mit Kohle oder mit Wasserstoff entsteht kein Phosphorthallium. Mit Arsen und Antimon legirt sich dagegen das Thallium leicht. Die Legirung aus gleichen Aeq. Thallium und Arsen ist schwarzgrau, krystallinisch, aber so weich, dafs sie sich mit dem Messer schneiden läfst. Die silberweifsen Schnittflächen laufen an

(1) Ein orangefarbenes Sulfid, wie es von Böttger beobachtet wurde, konnte Carstanjen nicht erhalten.

Thalliumverbindungen.

der Luft gelb und blau an. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt die Legirung reichlich Arsenwasserstoff, unter Abscheidung eines braunen Pulvers. Die Legirung aus gleichen Aeq. Thallium und Antimon ist sehr hart, spröde, krystallinisch, von grauem Bruch; mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sie Antimonwasserstoff. Die Legirungen aus gleichen Aeq. Thallium und Kalium oder Natrium sind weiſs und krystallinisch, zerflieſsen an der Luft und zersetzen das Wasser mit Heftigkeit. Die Natriumlegirung läſst sich unter Steinöl aufbewahren, die des Kaliums wird dadurch verändert und färbt dasselbe braun. Thalliumamalgam, aus gleichen Aeq. Thallium und Quecksilber bereitet, ist weich, von Butterconsistenz und an der Luft unveränderlich. Die übrigen Thalliumlegirungen laufen an der Luft (mit Ausnahme der des Zinns) an, durch verdünnte Schwefelsäure werden sie mehr oder weniger, unter Entwickelung von Wasserstoff angegriffen. Carstanjen's wesentliche Angaben über dieselben sind im Folgenden zusammengestellt :

Legirung von	Mengenverhältniſs der Bestandtheile	Erstarrungspunkt	Farbe, Härte :
Thallium und Zink	Gleiche Aequiv.	über 360°	Weich wie Thallium. Gegossene Stangen knirschen beim Biegen.
Thallium und Cadmium	Gleiche Aequiv.	184°	Silberweiſs, feinkörnig krystallinisch, härter als die Zinklegirung.
Thallium und Wismuth	Gleiche Aequiv.	170°	Röthlich - grau, krystallinisch, aber weich.
Thallium, Cadmium, Wismuth	6 Th. Tl; 6 Th. Bi; 1 Th. Cd	134°	Hart, spröde; frischer Bruch hellgrau, feinkörnig krystallinisch.
Thallium und Blei	Gleiche Aequiv.	über 260°	Weich, nicht krystallinisch, von Bleifarbe.
Thallium, Blei, Wismuth	1 Th. Tl; 6 Th. Bi; 6 Th. Pb	130°	Etwas krystallinisch, hart, glänzend.
Thallium, Zinn	Gleiche Aequiv.	—	Schwer schmelzbar, weiſs, wenig ductil, nicht anlaufend.
Thallium, Zinn, Wismuth	1 Th. Tl; 2 Th. Bi; 1 Th. Sn	115°	Hart, feinkörnig, hellgrau bis weiſs.

Legirung von	Mengenverhältniſs der Bestandtheile	Erstarrungspunkt	Farbe, Härte :
Thallium und Kupfer	Gleiche Aequiv.	Nur bei Weiſsglühhitze unter Borax zusammenzuschmelzen	Messinggelb, mit dem Messer schneidbar, auf den Schnittflächen anlaufend.
Thallium und Aluminium	Gleiche Aequiv.	Ebenso	Zäh, aber weicher als Thallium. Oxydirt sich an der Luft erhitzt ohne Verbrennung.
Thallium und Magnesium	Gleiche Theile	—	Leicht veränderlich. Verbrennt an der Luft erhitzt mit Magnesiumflamme.

Thalliumverbindungen.

Thalliumoxydulsalze. *Kohlens. Thalliumoxydul* läſst sich leicht vollkommen rein in gröſseren Mengen durch Kochen der Lösung des schwefels. Salzes mit kohlens. Baryt und Verdampfen der filtrirten Lösung darstellen (der schwefels. Baryt ist zur Entziehung des fest anhaftenden Thalliumsalzes wiederholt auszukochen) (1). Die Krystalle sind in Folge eines Gehaltes an organischer Substanz gelblich gefärbt, werden aber durch Fällung der Lösung mit Alkohol oder durch Behandeln derselben mit Thierkohle farblos erhalten. In einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt geht das Salz in wasserfreies Thalliumoxydul, im offenen Tiegel dagegen in ein Gemenge von Oxydul und Trioxyd über. *Doppelt-kohlens. Thalliumoxydul* wird aus der mit Kohlensäure übersättigten Lösung des einfachs. Salzes durch Alkohol in zarten, in Wasser leicht löslichen Krystallnadeln gefällt, für deren Zusammensetzung Carstanjen die Formel $TlO, 2 CO_2$ giebt. *Schwefels. Thalliumoxydul* läſst sich im bedeckten Tiegel bei der Verdampfungstemperatur des Chlornatriums unverändert geschmolzen erhalten; in offenen Gefäſsen oder über dem Gebläse erhitzt wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von Tri-

(1) Dasselbe Verfahren zur Darstellung von kohlens. Thalliumoxydul wurde etwas früher schon von G. Streit (J. pr. Chem. C, 191; Zeitschr. Chem. 1867, 384; Chem. Centr. 1867, 628) angegeben.

Thalliumverbindungen. oxyd zersetzt (vgl. S. 152). Im Wasserstoffstrom geglüht schmilzt es, schwärzt sich, entwickelt Schwefel und hinterläfst schliefslich ein Gemenge von metallischem Thallium, Schwefelthallium und schwefels. Thalliumoxydul. *Saures schwefels. Thalliumoxydul* wird aus der Lösung des Thalliums in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure durch Wasser als amorphes Pulver gefällt, dessen wässerige Lösung zuerst Krystalle von neutralem Salz, zuletzt aber kurze dicke Säulen des sauren Salzes liefert. Es zerfällt bei starkem Erhitzen. *Salpeters. Thalliumoxydul* entsteht bei der Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf das Metall unter Wasserstoffentwickelung, mit etwas stärkerer unter gleichzeitiger Bildung von salpeters. Ammoniak, und krystallisirt in ziemlich grofsen, meist milchweifsen Säulen, die in starker Glühhitze unter Entwickelung einer flüchtigen Thalliumverbindung zersetzt werden und salpetrigs. Thalliumoxydul nebst Thalliumtrioxyd hinterlassen. *Phosphors. Thalliumoxydul*, 3 TlO, PO_5, scheidet sich selbst aus sehr verdünnten neutralen Thalliumoxydullösungen auf Zusatz von phosphors. Natron nnd einem Tropfen Ammoniak, besonders beim Schütteln krystallinisch ab, aber nur bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen, in welchen es leichtlöslich ist. Uebermangans. Kali giebt in neutralen Thalliumoxydulsalzen einen rothbraunen Niederschlag, der aus Thalliumtrioxyd und übermangans. Thalliumoxydul zu bestehen scheint. Bezüglich der chroms. Salze des Thalliumoxyduls, sowie des Thalliumjodürs und -bromürs enthalten Carstanjen's Angaben nichts Neues. Thalliumchlorür löst sich leicht in einer heifsen Lösung von Quecksilberchlorid, aus welcher Lösung beim Erkalten lange seideglänzende Nadeln eines leichtflüchtigen Doppelsalzes (1) anschiefsen. Auch mit Chlor-

(1) Eine Analyse dieses Doppelsalzes ergab :

	Tl	49,71	=	2,436	Aeq.
	Hg	24,39	=	2,439	„
durch Differenz	Cl	25,90	=	7,29	„
		100,00			

welches Verhältnifs Carstanjen durch die Formel TlCl, $HgCl_2$ (Hg = 100) ausdrückt. Das Quecksilber wurde als Metall bestimmt.

Thalliumverbindungen.

zink und Roseokobaltchlorid bildet es krystallisirbare (noch nicht untersuchte) Doppelsalze. *Thalliumplatincyanür*, TlCy, PtCy, wird durch Sättigen von Platincyanwasserstoff mit kohlens. Thalliumoxydul und freiwillige Verdunstung zuletzt (nach Abscheidung anderer, thalliumfreier Niederschläge) in blutrothen Nadeln mit metallischem grünem Flächenschimmer erhalten. *Schwefelcyanthalliumkalium* krystallisirt aus der Lösung des Schwefelcyanthalliums in überschüssigem Schwefelcyankalium in grofsen glänzenden Prismen.

Essigs. Thalliumoxydul erhielt Carstanjen durch Verdampfen der Lösung bis zur beginnenden Zersetzung des Salzes (wobei sich sehr übelriechende flüchtige Verbindungen entwickeln) und Umkrystallisiren der erstarrten Masse aus absolutem Alkohol in weifsen weichen perlmutterglänzenden Blättchen, welchen Er die Formel $C_4H_3TlO_4 + HO$ beilegt. Die Lösung des Salzes reagirt alkalisch und wirkt sehr ätzend. *Neutrales oxals. Thalliumoxydul*, $C_4Tl_2O_8 + 8 HO$, bildet kurze säulenförmige Krystalle. Das *vierfachs. Salz*, $C_8H_3TlO_{16} + 4 HO$ krystallisirt aus einer mit sehr überschüssiger Oxalsäure versetzten Lösung in grofsen glänzenden Blättern; es ist in Wasser uud Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme viel leichter löslich. *Neutrales weins. Thalliumoxydul* krystallisirt aus der zur Syrupsconsistenz verdampften Lösung in grofsen wasserhellen, scheinbar quadratischen Krystallen, die an der Luft weder verwittern noch zerfliefsen, in Wasser aber mit alkalischer Reaction sehr leicht löslich sind (1).

Eine Verbindung von Thalliumchlorür und Eisenchlorid, $3 TlCl + Fe_2Cl_3$, bildet sich nach Wöhler (2), wenn man frisch gefälltes Thalliumchlorür in eine mit einem grofsen Ueberschufs von rauchender Salzsäure vermischte concentrirte Lösung von Eisenchlorid eingiefst, oder wenn

(1) Vgl. Kuhlmann's abweichende Angaben Jahresber. f. 1862, 186. Carstanjen hält das Salz für dimorph. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 250; J. pr. Chem. CIV, 127; Zeitschr. Chem. 1868, 124; Bull. soc. chim. [2] IX, 463.

Thalliumverbindungen.

Thalliumchlorür im Eisenchloriddampf zum Schmelzen erhitzt wird. Die lebhaft zinnoberrothe Verbindung ist in concentrirter heifser Salzsäure löslich und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in durchscheinenden kleinen luftbeständigen Prismen. Sie wird durch Wasser sogleich in Thalliumchlorür und Eisenchlorid zerlegt und ist daher nur durch Auswaschen mit concentrirter Salzsäure, längeres Liegenlassen über Kalkhydrat und schliefsliches Erwärmen im trockenen Kohlensäurestrom trocken zu erhalten. Aus der Auslaugeflüssigkeit des Röstflugstaubes thalliumhaltiger Eisenkiese wird durch Zusatz von viel rauchender Salzsäure dieselbe Verbindung als schwerer rother Niederschlag gefällt.

Vertheilt man, nach einer vorläufigen weiteren Mittheilung von Carstanjen (1), Thalliumtrioxyd (aus Sesquichlorid durch Ammoniak gefällt) in starker Kalilauge und leitet einen raschen Chlorstrom durch die Mischung, so färbt sich dieselbe intensiv violettroth, in Folge der Bildung von thalliumsaurem Kali. Die Lösung dieser neuen Verbindung kann unzersetzt eingedampft, verdünnt und durch Papier filtrirt werden; sie wird aber durch Säuren unter starker Sauerstoffentwickelung zu Thalliumoxydulsalz, durch Salzsäure unter Entwickelung von Chlor und Fällung von Thalliumchlorür reducirt.

Eisen. Phosphoreisen.

C. Freese (2) hat die Phosphorverbindungen des Eisens (3) einer Revision unterworfen. Er findet, dafs von den bis jetzt beschriebenen Phosphiden nur die von der Formel Fe_3P_4, FeP und Fe_2P als eigenthümliche, die angeblichen Verbindungen Fe_4P_3, Fe_3P und Fe_6P aber als Gemenge von freiem Eisen mit Phosphoreisen zu betrachten sind. Die Phosphide des Eisens sind nicht magnetisch

(1) J. pr. Chem. CI, 55; Sill. Am. J. [2] XLIV, 269. — (2) Pogg. Ann. CXXXII, 225; Zeitschr. Chem. 1868, 110. — (3) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 209, 210; Jahresber. f. 1849, 246; f. 1856, 284; f. 1860, 76.

Phosphoreisen.

und, sofern sie beim heftigsten Glühen in einer Atmosphäre von Kohlensäure ihren pulverförmigen Zustand bewahren, nicht schmelzbar oder mindestens sehr strengflüssig; ein geringer Gehalt an Kohleneisen macht sie aber leichter schmelzbar als Roheisen. Sie werden von kalter Salzsäure nicht angegriffen und geben an dieselbe kein Eisen ab. Durch Königswasser und Salpetersäure werden sie in der Hitze unter vollständiger Oxydation ihrer Bestandtheile gelöst, eben so durch heifse concentrirte Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von Phosphorsäure und Eisenoxydul, nur sehr langsam von siedender verdünnter Salzsäure in der Weise, dafs nebst dem Eisen $^3/_8$ ihres Phosphorgehaltes als Phosphorsäure in Lösung gehen, $^5/_8$ aber als Phosphorwasserstoff entweichen, nach der Gleichung $16 P + 15 H_2O = 10 PH_3 + 3 P_2O_5$; der unangegriffene Theil hat noch die ursprüngliche Zusammensetzung. Auch durch verdünnte Schwefelsäure werden sie in der Siedehitze langsam unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff gelöst.

Phosphoreisen, Fe_3P_4, welches Rose durch Erhitzen von Schwefelkies in Phosphorwasserstoff dargestellt hatte, läfst sich auch erhalten 1) durch Erhitzen von metallischem Eisen (welches in der zum Versuch dienenden Verbrennungsröhre aus Eisenoxyd durch Wasserstoff zu reduciren ist) in Phosphorwasserstoff (1) (bei Anwendung von 3 bis 4 Grm. Eisen ist dazu eine etwa 5stündige Behandlung nothwendig); 2) durch Erhitzen von wasserfreiem Eisenchlorür in Phosphorwasserstoff. Man wendet hierzu zweckmäfsig eine etwa $1^1/_2$ Fufs lange Verbrennungsröhre an, die in der Mitte und an beiden Enden ausgezogen ist, reducirt zuerst das in der einen Röhrenabtheilung enthaltene

(1) Der nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoff wurde bei Freese's Versuchen durch Kochen von amorphem Phosphor mit concentrirter Kalilauge entwickelt, durch Chlorcalciumlösung geleitet und durch Chlorcalcium getrocknet.

Phosphor-eisen.

Eisenoxyd durch Wasserstoff, verwandelt das Eisen sodann durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Chlorür, mit der Vorsicht nur gelinde zu erhitzen und das Schmelzen des Chlorürs zu vermeiden (die Röhre springt sonst bei der Abkühlung) und leitet zuletzt Phosphorwasserstoff unter abermaligem Erwärmen über, bis die weiſse Farbe des Eisenchlorürs in eine gleichförmig dunkelbläuliche übergegangen ist; der aus dem überschüssigen Phosphorwasserstoff abgeschiedene Phosphor sammelt sich in dem leeren vorderen Röhrentheil. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $3 FeCl_2 + 4 PH_3 = Fe_3P_4 + 6 HCl + 3 H_2$. 3) Bei dem Erhitzen von Magnetkies in Phosphorwasserstoffgas, nach der Gleichung $3 Fe_8S_9 + 32 PH_3 = 8 Fe_3P_4 + 27 H_2S + 21 H_2$ (zur Zersetzung von 5 Grm. Magnetkies war 10 stündige Behandlung mit Phosphorwasserstoff nothwendig). Gemengt mit phosphors. Eisenoxyd entsteht dieselbe Verbindung endlich, wenn Eisenoxyd in Phosphorwasserstoff bis zum Aufhören der Wasserbildung erhitzt wird. Das reine Phosphid bildet ein dunkel bläulichgraues Pulver vom spec. Gew. 5,04. Es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, verbrennt aber erhitzt unter Verlust des vierten Theils seines Phosphorgehaltes zu phosphors. Eisenoxyduloxyd ($Fe_4P_4\Theta_{15}$). Im Wasserstoffstrom geglüht verliert es einen Theil seines Phosphorgehaltes, indem es wahrscheinlich in das Phosphid FeP übergeht; ähnlich verhält es sich beim Glühen in einem Strom von Kohlenoxydgas (Producte von bestimmter Zusammensetzung wurden in beiden Fällen nicht erhalten); dagegen wird es beim Erhitzen in Kohlensäure nicht verändert.

Das *Phosphid* FeP bildet sich 1) beim Erhitzen von Einfach-Schwefeleisen (1) in einem Strom von Phosphorwasserstoff sehr langsam, nach der Gleichung $2 FeS +$

(1) Das von Freese angewandte Schwefeleisen war durch Glühen von gepulvertem Magnetkies in Wasserstoff, bis die Substanz sich in Salzsäure ohne Abscheidung von Schwefel löste, bereitet.

Phosphoreisen.

$2PH_3 = 2FeP + 2H_2S + H_2$; 2) beim Ueberleiten von Phosphordampf über glühendes Eisen mittelst eines Wasserstoffstroms. Freese wandte zu dieser Darstellung eine 2 Fufs lange Verbrennungsröhre an, die an zwei Stellen verengert war. In die mittlere Röhrenabtheilung wurde Eisenoxyd, in eine der äufseren trockener amorpher Phosphor gebracht, das Eisenoxyd zunächst durch Wasserstoff reducirt und nun der Phosphor wiederholt in Dampfform über das glühende Eisen getrieben (der überschüssige Phosphor sammelte sich im dritten Röhrenabschnitt); 3) bei der Zersetzung des wasserfreien Eisenchlorides durch Phosphorwasserstoff in der Glühhitze, nach der Gleichung $Fe_2Cl_6 + 2PH_3 = 2FeP + 6HCl$. Das nach diesem Verfahren dargestellte Präparat erscheint als schwarze blätterig-krystallinische Masse; nach den beiden ersten Methoden erhält man es als bläulichgraues Pulver vom spec. Gew. 5,21, dem vorhergehenden Phosphid sehr ähnlich, aber von hellerer Farbe. Es verbrennt an der Luft erhitzt ohne Entwickelung von Phosphor ebenfalls lebhaft und zu demselben Product, wird durch Glühen im Wasserstoffstrom nicht verändert, verliert aber in Kohlenoxyd geglüht einen Theil seines Phosphorgehaltes (bei 3 stündigem Glühen 4,31 pC.). *Phosphid* Fe_2P. Diese im unreinen Zustand schon öfter und nach verschiedenen Methoden dargestellte und mit abweichenden Eigenschaften beschriebene Verbindung erhielt Freese, indem Er eine Mischung von $3^1/_2$ Th. wasserfreien phosphors. Eisenoxydes mit 1 Th. Kienrufs unter einer Decke von Kochsalz im hessischen Tiegel einer vierstündigen Weifsglühhitze aussetzte und den Tiegelinhalt mit verdünnter Salzsäure auszog. Es bleibt als hellgraues krystallinisches nicht magnetisches Pulver vom spec. Gew. 5,74 und mit ähnlichen Eigenschaften wie die vorhergehenden Phosphide zurück. Beim Glühen in Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure verändert es sich nicht und bewahrt seine Pulverform; bei Luftzutritt geglüht verbrennt es lebhaft und schmilzt zu einer bläulichen Masse von phos-

Phosphoreisen. phors. Eisenoxyd. Wesentliche Bedingungen für die Reindarstellung dieses Präparates sind : Ueberschufs des Eisen-(-oxydul- oder -oxyd)salzes zur Vermeidung der Bildung von Kohleneisen und Abschlufs der äufseren Luft, welche das gebildete Phosphoreisen wieder oxydirt. Die von Berzelius beobachtete Leichtschmelzbarkeit Seines Präparates schreibt Freese einem Gehalt an Kohleneisen zu. Da das Phosphid Fe_2P in der Glühhitze durch Kohlenoxyd nicht verändert wird, während die Verbindungen Fe_3P_4 und FeP Phosphor abgeben, so ist es wahrscheinlich, dafs dieselben bei genügender Dauer des Erhitzens in das erstere übergehen. Auch vermuthet Freese, dafs nur diese Verbindung im Roheisen enthalten ist. — Die Darstellung eines Phosphoreisens von der Formel Fe_4P_3 nach dem von Struve (1) angegebenen Verfahren gelang Freese nicht; selbst bei dem heftigsten Glühen im Wasserstoffstrom ging phosphors. Eisenoxyd nur in Oxydulsalz über. Auch das Phosphid Fe_8P, welches nach Hvoslef (2) durch Glühen der Verbindung FeP unter einer Decke von Borax entsteht, konnte Freese nicht erhalten. Das Phosphoreisen verbrennt theilweise während des Einschmelzens und die nach längerem Erhitzen (wobei allerdings Phosphor entweicht und in Flämmchen aus der Boraxdecke hervorbricht) zurückbleibende Masse hinterläfst mit kalter verdünnter Salzsäure ausgelaugt ein schwärzliches Pulver, welches aus Phosphor und Eisen in wechselndem Verhältnifs besteht und mit heifser concentrirter Salzsäure fast nur Wasserstoff entwickelt; es scheint demnach ein Gemenge von Phosphoreisen und Eisen zu sein.

Eisenchlorid. R. Fresenius (3) hat durch einige Versuche festge-

(1) Jahresber. f. 1860, 76. — (2) Jahresber. f. 1856, 285. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 92; Zeitschr. Chem. 1867, 605. — G. C. Wittstein machte (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 211) Mittheilung über die arzneiliche Anwendung des löslichen basischen Eisenchlorides (als sogenanntes Eisenoxydsaccharat).

stellt, dafs Eisenchlorid sich aus der mit Salzsäure versetzten Lösung weder bei dem Abdampfen im Wasserbade, noch bei wallendem Kochen verflüchtigt, und eben so wenig, wenn die saure, alkalische Chlormetalle enthaltende Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand längere Zeit im Wasserbade erhitzt wird.

Eisenoxydhydrate.

Nach F. Muck (1) zeigen die Hydrate des Eisenoxydes, welche aus dem Oxydulhydrat oder kohlens. Oxydul durch Aussetzen an die Luft erhalten werden, in ihrem Verhalten (nicht aber im Wassergehalt) auffallende Abweichungen von den aus Eisenoxydsalzen gefällten. Die letzteren sind frisch gefällt voluminös und schleimig, trocknen unter bedeutender Volumverminderung zu spröden, auf dem Bruch glänzenden Stücken ein und verwandeln sich beim Glühen unter Verglimmen in schwarzes glasglänzendes hartes Oxyd. Die aus dem Oxydul erhaltenen Oxydhydrate sind pulverig, trocknen ohne erhebliche Volumabnahme zu zerreiblichen Stücken ohne glänzenden Bruch, verglimmen nicht beim Glühen und hinterlassen ein braunrothes glanzloses erdiges Oxyd. Fällt man schwefels. Eisenoxydul durch kohlens. Natron unter Zusatz von unterchlorigs. Natron (1 Aeq. NaO, ClO; 4 Aeq. NaO, CO_2; 4 Aeq. FeO, SO_3) in der Siedehitze, so ist der bei 100° getrocknete Niederschlag nach der Formel Fe_2O_3, HO zusammengesetzt. Geschieht die Fällung in der Kälte (in welchem Falle die vollständige Umwandlung in Oxyd mehrere Stunden erfordert), so entspricht der Wassergehalt des bei 100° getrockneten Niederschlages der Formel Fe_2O_3, 2 HO. Bei intermediären Temperaturen liegt der Wassergehalt zwischen diesen beiden Grenzen. Die in der Siedehitze gefällten Niederschläge zeigen beim Glühen eigenthümliche Farbenänderungen; in der Rothglühhitze hinterlassen sie braunes Oxyd, das sich in höherer Temperatur

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 41.

hellziegelroth, in der Weifsglühhitze hell ockergelb und allmälig violettroth färbt. Trotz ihrer weichen und zerreiblichen Beschaffenheit weichen diese Oxyde in ihrem spec. Gew. (5,19 bis 5,21) nicht von Eisenglanz ab. Aus Oxydsalzen läfst sich ein solches Oxyd auf nassem Weg nicht erhalten, wohl aber indem man basisch-schwefels. Eisenoxyd (aus Lösungen des schwefels. Oxyduls bei Luftzutritt gefällt) in schmelzendes Kalihydrat einträgt und die Schmelze auslaugt. Ein so dargestelltes Präparat hatte, bei 100° getrocknet, annähernd die Formel $3 Fe_2O_3 + 5 HO$ und ging beim Glühen ohne Verglimmung in hellziegelrothes, zuletzt gelbes Oxyd über. Durch längeres Schmelzen mit Kalihydrat verringert sich der Wassergehalt des Niederschlags und dieser färbt sich in der Glühhitze violett.

Arsens. Eisenoxyd. G. Lunge (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs eine concentrirte, möglichst wenig freie Säure enthaltende Lösung von arsens. Eisenoxyd (erhalten durch Auflösen von Arsenkies in Salpetersäure, Verdampfen zur Trockne, Wiederaufnahme des Rückstandes in wenig Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure) sowohl bei dem Erhitzen als bei der Verdünnung mit einer bestimmten Menge von Wasser oder bei Zusatz von concentrirter Essigsäure arsens. Eisenoxyd abscheidet, welches nur auf Zusatz von starken Mineralsäuren wieder in Lösung geht. Lunge betrachtet es hiernach als eine Eigenthümlichkeit der Lösung des arsens. Eisenoxyds in Arsensäure (welche bei Anwendung der geringsten Menge von Salpetersäure allein frei in der Flüssigkeit enthalten sei), nur bei grofser Concentration und in der Kälte beständig zu sein.

Eisens. Kali. Um für Vorlesungszwecke rasch eine Lösung von eisens. Kali darzustellen, modificirt G. Merz (2) das Verfahren von Fremy (3) in der Weise, dafs Er der Lösung

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 185. — (2) J. pr. Chem. CI, 268; Bull. soc. chim. [2] VIII, 319. — (3) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 252.

von 5 Th. Aetzkali in 8 Th. Wasser $^1/_5$ ihres Volums einer Eisenchloridlösung von etwa 16° Baumé unter heftigem Umschütteln zusetzt und einen raschen Chlorstrom einleitet. Erwärmung über 50° ist durch Abkühlung zu hindern.

Kobalt und Nickel. Atomgewichte.

C. Winkler (1) hat die Atomgewichte des Kobalts und Nickels auf die Weise bestimmt, daſs Er bekannte Mengen der reinen Metalle auf überschüssige neutrale Goldlösung einwirken lieſs und das Gewicht des nach der Gleichung $3 Co + AuCl_3 = 3 CoCl + Au$ abgeschiedenen Goldes ermittelte. Das erforderliche reine Nickel wurde durch Auflösen von käuflichem kohlens. Salz in Salzsäure, Abscheidung des Kobalts und Eisens durch wiederholtes Erhitzen mit unterchlorigs. Natron, des Arsens und Kupfers durch Schwefelwasserstoff, Fällen der vorher von Schwefelwasserstoff befreiten Lösung mit kohlens. Natron, Lösen des gewaschenen Niederschlags in Salzsäure, Verdampfen, Sublimiren des trockenen Nickelchlorürs im Chlorstrom und schlieſsliche Reduction mit vollkommen reinem Wasserstoff dargestellt; das Kobalt durch Reduction von öfter umkrystallisirtem Purpureokobaltchlorid mittelst Wasserstoff (2). Als Goldsalz wandte Winkler, da die freie Säure der gewöhnlichen Goldchloridlösung durch ihre Einwirkung auf die Metalle einen Fehler veranlaſst, neutrales krystallisirtes Natriumgoldchlorid an. Gewogene Mengen der Metalle wurden mit überschüssiger concentrirter kalter Lösung dieses Salzes übergossen, nach mehrstündiger Einwirkung, während welcher der sich rasch und ohne alle Gasentwickelung abscheidende Goldschwamm durch Zerdrücken mit dem Glasstabe und Umrühren in möglichst vielfältige Berührung mit der Flüssigkeit gebracht wurde, die Mischung einige Zeit auf etwa 80° erhitzt, und das gefällte, gleichmä-

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 18; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 492; N. Arch. ph. nat. XXIX, 165; Bull. soc. chim. [2] IX, 47. — (2) Dieses von anderen Metallen ganz freie Kobalt enthielt noch 0,02 pC. Nickel.

Atomgewichte des Kobalts und Nickels.

ſsig gelbbraun gefärbte Gold (über dessen Prüfung Winkler Nichts angiebt) nach dem Auswaschen geglüht und gewogen. Nach diesem Verfahren wurde das Atomgewicht des Kobalts Co bei Anwendung von 0,3147 bis 0,5890 Grm. des Metalls (H = 1 und Au = 196 gesetzt) im Mittel von fünf Bestimmungen = 29,496 gefunden (Minim. 29,451; Maxim. 29,522) und das Atomgewicht des Nickels Ni bei Anwendung von 0,4360 bis 0,6002 Grm. im Mittel von vier Bestimmungen = 29,527 (Minim. 29,497; Maxim. 29,590). Winkler ist hiernach der Ansicht, daſs für das Atomgewicht beider Metalle die runde Zahl 29,5 beibehalten werden kann. — Wir lassen hier eine Zusammenstellung der Resultate aller Atomgewichtsbestimmungen des Kobalts und Nickels folgen (1) :

	Atomgewicht				
	des Nickels			des Kobalts	
(1826)	nach Rothhoff	29,536	nach	Rothhoff	29,510
(1852)	„ Erdmann u. Marchand	29,272-29,376			
(1857)	„ Marignac	29,2 29,64	„	Marignac	29,32 29,51
(1859)	„ Dumas	29,51	„	Dumas	29,54
(1863)	„ Russell	29,369	„	Russell	29,37
(1867)	„ Winkler	29,527	„	Winkler	29,496
(1857)	nach Schneider	29,025	nach	Schneider	30,004
(1866)	„ Sommaruga	29,013	„	Sommaruga	29,965

Schwefelkobalt.

Dreiviertel-Schwefelkobalt, Co_4S_3, erhielt Th. Hiortdahl (2) durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über zum Rothglühen erhitztes (käufliches) Kobaltoxyd in geschmolzenen messinggelben lebhaft metallglänzenden und

(1) (Berzelius und) Rothhoff Pogg. Ann. VIII, 184 u. 185; Erdmann und Marchand Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 76; Marignac Jahresber. f. 1857, 225; Schneider ebendaselbst 226; Dumas Jahresber. f. 1859, 2; Russell Jahresber. f. 1863, 265; Sommaruga Jahresber. f. 1866, 243. — (2) Compt. rend. LXV, 75; Bull. soc. chim. [2] VIII, 411; J. pr. Chem. CIII, 318; Zeitschr. Chem. 1867, 542.

magnetischen Kügelchen (1). *Einfach-Schwefelkobalt* bildet sich nach Demselben bei dem Schmelzen von wasserfreiem schwefels. Kobaltoxydul mit Schwefelbaryum und einer reichlichen Menge von Chlornatrium. Es krystallisirt in der erstarrenden Masse in dünnen, mehrere Millimeter langen Nadeln (scheinbar sechsseitige Säulen wie die Krystalle des Millerits) von lebhaftem Glanz und stahlgrauer, in das Broncegelbe spielender Farbe, zuweilen die Blätter des schwefels. Baryts durchwachsend. Das krystallisirte Einfach-Schwefelkobalt ist nicht magnetisch; es wird nach Hiortdahl nicht nur von stärkeren Säuren, sondern langsam auch von Essigsäure gelöst (2) und geht in Berührung mit Wasser allmälig in schwefels. Kobaltoxydul über.

Kobaltchlorür.

J. Bersch (3) kam bei Versuchen über den Grund der blauen Färbung, welche das wasserhaltige Kobaltchlorür beim Erhitzen annimmt, zu folgenden Resultaten. Concentrirt man eine Lösung dieses Salzes, bis der Siedepunkt auf 111° gestiegen ist, so hat die rückständige Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einer rothen Krystallmasse erstarrt, die Zusammensetzung $CoCl + 6 HO$; bei weiterem Erhitzen auf 116° geht sie in das Hydrat $CoCl + 4 HO$ über. Aus dem letzteren geschmolzenen Salz scheiden sich bei gesteigerter Temperatur blaue Krystalle von der Formel $CoCl + 2 HO$ aus, in welche sich bei 121° die ganze Masse verwandelt; erst über 140° giebt auch dieses Salz seinen Wassergehalt ab. Das wasserfreie Kobaltchlorür ist blaſsblau, von der Farbe des frisch gefällten Kupferoxydhydrates. Es röthet sich an der Luft in wenigen Minuten durch Aufnahme von Wasser und geht nach längerer Zeit, ohne

(1) Das nach dem Verfahren von Proust (L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 310) dargestellte sogenannte Einfach-Schwefelkobalt ist seiner Zusammensetzung nach dieselbe Verbindung. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 188. — (3) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 724; J. pr. Chem. CIII, 252; im Auszug Wien. acad. Anzeig. 1867, 241; Zeitschr. Chem. 1868, 80, 574; Chem. Centr. 1868, 882.

Kobaltchlorür.

Bildung der intermediären Verbindungen, in das Hydrat CoCl + 6 HO über; durch Wasser erfolgt diese Umwandlung rasch unter bedeutender Wärmeentwickelung. Das Hydrat CoCl + 2 HO bildet, wenn durch Erhitzen der wasserreicheren Salze dargestellt, eine geschmolzene tiefviolett gefärbte Krystallmasse; im Exsiccator aus dem Salz CoCl + 6 HO erhalten dagegen ein dunkelpfirsichblüthrothes Pulver, das bei 125 bis 140° die Farbe des sublimirten Chromchlorides annimmt. Dieses Hydrat ist äufserst hygroscopisch und geht in Berührung mit Wasser sogleich in das dritte, CoCl + 6 HO, über. Die Krystalle des Salzes CoCl + 4 HO sind pfirsichblüthroth; sie verlieren (abweichend von dem Salz CoCl + 6 HO) im Exsiccator kein Wasser, zerspringen über 116° erhitzt ohne zu schmelzen und hinterlassen das Hydrat CoCl + 2 HO. An der Luft zerfliefsen sie zu einer Lösung, aus welcher das dritte Hydrat krystallisirt; auch in Berührung mit Wasser verwandeln sie sich unter bedeutender Volumzunahme in dasselbe Salz. In wässeriger Lösung können demnach diese beiden Salze nicht bestehen. Die johannisbeerrothen Krystalle des Hydrates CoCl + 6 HO sind nur in feuchter Luft beständig, nehmen im Exsiccator rasch eine violettrothe Farbe an und hinterlassen zuletzt das Salz CoCl + 2 HO. Erwärmt man sie gelinde, so bilden sich bei 30° in der rothen Krystallmasse blaue Punkte, welche sich vergröfsern, bis bei 35° die ganze Masse ohne den geringsten Gewichtsverlust blau gefärbt ist; zwischen 35 und 39° schwillt dieselbe an und zerklüftet sich in spiefsförmige Kryställchen, die im reflectirten Lichte blafsblau erscheinen, bei dem Erkalten sich aber wieder in die ursprünglichen rothen Krystalle verwandeln. Bei 86 bis 87° schmelzen diese zu einer indigblauen Flüssigkeit, aus welcher sich erst bei 50° rothe Krystalle abscheiden. In Wasser ist das Salz CoCl + 6 HO sehr leicht und unter bedeutender Temperaturerniedrigung löslich. — Da die Färbung der verschiedenen Hydrate des Kobaltchlorürs in der Wärme eben so wie die der ver-

dünnten wässerigen Lösung ohne Gewichtsverlust erfolgt und da sie überdiefs durch blofse Molecularwirkungen (rasches Verdampfen in dünnen Schichten) hervorgerufen wird, so kann dieselbe schon wegen der grofsen Verwandtschaft der niederen Hydrate zu Wasser nicht auf der Bildung von wasserfreiem Salz beruhen, dessen Farbe ohnehin nicht dieselbe ist. Gestützt auf die Thatsache, dafs auch andere wasserfreie Kobaltsalze in der Wärme einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen (1), nimmt daher Bersch zur Erklärung dieser Erscheinungen an, dafs das Kobaltoxydul und die entsprechenden Kobaltverbindungen in einer blauen und einer rothen Modification existiren, von welchen die erstere bei dem Chlorür mit 6 und 4 Aeq. Wasser nur in der Wärme, bei dem Salz $CoCl + 2HO$ aber auch in der Kälte besteht und welche in allen blau gefärbten Kobaltoxydulverbindungen (dem geschmolzenen bors. Kobaltoxydul, dem Thénard'schen Blau u. a.) enthalten ist.

Kobaltchlorür.

Kobaltoxyduloxyd.

C. D. Braun (2) fand käufliches basisch-kohlens. Kobaltoxydul (nach Abrechnung von 0,48 pC. Chlornatrium) der Formel $Co_2CO_3 + CoHO + 1\frac{1}{2} H_2O$ entsprechend zusammengesetzt. Dasselbe hinterliefs nach 12 stündigem Erhitzen auf 200° 64,5 pC. eines Oxyduloxydhydrates von der Formel $4(Co_3O_4) + H_2O$, wahrscheinlich identisch mit der Verbindung, welche H. Rose ebenfalls bei dem Erhitzen von kohlens. Kobaltoxydul auf 200° erhalten und als Kobaltoxydhydrat ($4 Co_2O_3 + HO$) betrachtet hatte (3). Der Luft längere Zeit ausgesetzt geht dieses Hydrat durch Wasseraufnahme in das Hydrat $Co_3O_4 + H_2O$ über. Letzteres hinterläfst bei 100° getrocknet die Verbindung $8(Co_3O_4)$

(1) Bersch führt noch an, dafs das rosenrothe Kobaltchlorür-Ammoniak, für welches Er die Zusammensetzung $CoCl + 3NH_3$ fand, sich in der Wärme weit unterhalb der Zersetzungstemperatur dunkelblau färbt. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 76; Zeitschr. Chem. 1867, 542. — (3) Pogg. Ann. LXXXIV, 553.

$+ 5H_2\Theta$, bei 110° getrocknet die Verbindung $8(Co_3\Theta_4) + 3H_2\Theta$.

Braun theilt ferner eine Reihe von Versuchen über die successive Gewichtszunahme mit, welche das auf 200° erhitzte, sowie das geglühte Oxydulhydrat beim Stehen an der Luft durch Aufnahme von Wasser erfahren. Er bestätigt, daſs nur nach $^1/_4$ stündigem Glühen eines Kobaltoxyds im halbbedeckten Tiegel über der einfachen Gaslampe der rasch erkaltete und rasch zu wägende Rückstand die Zusammensetzung des wasserfreien Oxyduloxyds hat und daſs bei dem Glühen über dem Gasgebläse im Wesentlichen Kobaltoxydul zurückbleibt.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Derselbe Chemiker berichtet (1) in einer vorläufigen Notiz über einige Bildungsweisen von Kobaltaminverbindungen, welche die Grundlagen für einfachere Darstellungsweisen derselben enthalten. Luteokobaltchlorid (Kobaltihexaminchlorid) bildet sich, wenn man eine mit Stücken von Salmiak und mit starker Ammoniakflüssigkeit versetzte Auflösung von Kobaltchlorür oder salpeters. Kobaltoxydul anhaltend schüttelt, in die dunkelbraune Flüssigkeit Bleihyperoxyd einträgt und die Mischung etwa $^1/_2$ Stunde in gelindem Sieden unterhält. Bei genügender Oxydation und reichlicher Anwendung von Salmiak enthält die dunkelrothgelbe Flüssigkeit vorwiegend Luteokobaltchlorid, neben sehr wenig Roseokobaltchlorid (Kobaltipentaminchlorid); geringerer Zusatz von Salmiak scheint reichlichere Bildung des letzteren zu veranlassen. Salzsäure scheidet das Luteokobaltchlorid aus der concentrirten Flüssigkeit als gelbes krystallinisches Pulver, aus der verdünnten nach einem bis zwei Tagen in nadelförmigen Krystallen ab. — Wird eine mäſsig concentrirte Lösung von salpeters. Kobaltoxydul mit starker Ammoniakflüssigkeit gemischt und kurze Zeit geschüttelt, bis sie klar und dunkelbraun er-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 50; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 294; Chem. Centr. 1867, 545; Bull. soc. chim. [2] VIII, 412.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

scheint, und hierauf mit etwas reinem Indigblau $^1/_2$ bis 1 Stunde zum Sieden erhitzt, indem man das verdampfende Ammoniak wieder ersetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv violettrothe, an der Luft allmälig in Weinroth übergehende Farbe an und scheidet auf Zusatz von concentrirter Salzsäure nach kurzer Zeit mikroscopische tetragonale Krystalle von Roseokobaltchlorid aus. Braun interpretirt diese Bildungsweise durch die Gleichung

$$\underset{\text{Indigblau}}{2(\Theta_8H_5N\Theta)} + H_2\Theta + 2\,Co_2\Theta + 10\,NH_3 = \underset{\text{Farbloser Indig}}{\Theta_{16}H_{12}N_2\Theta_2} + \underset{\text{Kobaltipentaminoxyd}}{\overbrace{Co_4\Theta_3, 10\,NH_3}}.$$

Fuskokobaltsalze zerfallen unter dem Einflufs von Ammoniak und von Säuren leicht in Roseo- und Luteokobaltsalze. Erhitzt man salzs. Fuskokobalt mit concentrirter Salzsäure, so entsteht neben vorwiegendem Roseokobaltchlorid immer auch eine gewisse Menge von Luteokobaltchlorid. Braun giebt für diese Umsetzung, indem Er annimmt (1), dafs die Fuskokobaltsalze Kobaltitetraminoxyd, $\left.\begin{matrix}Co_2A_4\\Co_2A_4\end{matrix}\right\}\Theta_3$, als Base enthalten (wenn $A = NH_3$) und das salzs. Fuskokobalt ($Co_4Cl_4\Theta$, $8\,NH_3 + 3\,H_2\Theta$) als Kobaltitetraminoxychlorid von der Formel

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_4\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_4\\Cl\Theta\end{matrix}\right\} + 3\,H_2\Theta$$

zu betrachten ist, die Gleichung

$$4\left[\underset{\text{Fusko- oder Tetraminsalz}}{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_4\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_4\\Cl\Theta\end{matrix}\right\}}\right] + 2\,HCl = 4\left[\underset{\text{Roseo- oder Pentaminsalz}}{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\Cl_3\end{matrix}\right\}}\right] + 2\left[\underset{\text{Luteo- oder Hexaminsalz}}{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_6\\Cl_3\end{matrix}\right\}}\right] + Co_4\Theta_3 + H_2\Theta.$$

Mit verdünnter Salzsäure wird dagegen vorwiegend das Hexaminchlorid erhalten :

$$10\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_4\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_4\\Cl\Theta\end{matrix}\right\}\right] + 2\,HCl = 4\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\Cl_3\end{matrix}\right\}\right] + 10\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_6\\Cl_3\end{matrix}\right\}\right] + 3\,Co_4\Theta_3 + H_2\Theta.$$

Einen Beleg für die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise

(1) Bezüglich der Erörterungen über die Constitution dieser Basen, in welche Braun hier eingeht, verweisen wir auf die Originalmittheilung.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

der Fuskosalze scheint die Beobachtung zu liefern, dafs Roseokobaltchlorid synthetisch aus Fusko- und Luteokobaltchlorid gebildet werden kann. Erhitzt man diese beiden Chloride mit Ammoniakflüssigkeit in einem zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage im Sandbad, so erhält man neben unzersetztem Fuskosalz und Kobaltoxydhydrat eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus welcher allmälig Roseokobaltchlorid auskrystallisirt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung :

$$3\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_4\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_4\\Cl\Theta\end{matrix}\right\}\right] + 4\left[\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_6\\Cl_3\end{matrix}\right] = \underset{\text{Roseokobaltchlorid}}{8\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\Cl_3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Roseokobaltoxyd}}{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\\overset{'''}{Co_2}A_5\end{matrix}\right\}\Theta_3}.$$

Das abgeschiedene Kobaltoxyd stammt von der Zersetzung des freien Roseokobaltoxyds (1). — Xanthokobaltsalze (salpetrigs. Roseokobaltsalze nach Braun) (2) werden durch mehrtägige Digestion ihrer verdünnten Lösungen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in gelinder Wärme in Roseo- und Luteokobaltsalze verwandelt. Erwärmt man eine Messerspitze voll salpeters. Xanthokobalt mit 5CC. gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit und setzt der rothbraunen Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von pyrophosphors. Natron zu, so bilden sich nach nochmaligem Erwärmen schnell die für die Luteosalze characteristischen Krystallblättchen (3). Die Xanthokobaltsalze spalten sich ferner bei der Behandlung mit Säuren in derselben Weise. Eine concentrirte Lösung von salpeters.

(1) Bezüglich der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Roseokobaltchlorid führt Braun Folgendes an. Bringt man das krystallisirte Salz mit Zink und concentrirter Salzsäure zusammen, so wird unter heftiger Gasentwickelung metallisches Kobalt als dunkelgraue schwammige Masse gefällt, während ein Theil des Salzes in Lösung geht. Diese scheint neben anderen noch nicht untersuchten Verbindungen salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak zu enthalten, das sich bei gelindem Erwärmen als gelber Niederschlag abscheidet. — (2) Jahresber. f. 1864, 270. Die in der dort angeführten Abhandlung mitgetheilte Analyse des oxals. Xanthokobalts berichtigt Braun in der vorliegenden Notiz. — (3) Jahresber. f. 1865, 699.

Xanthokobalt und eine gleiche Menge Salmiak liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure Roseokobalt- und Luteokobaltchlorid, nach der Gleichung :

Salpeters. Xanthokobalt — Luteokobaltchlorid — Roseokobaltchlorid

$$2\left[\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2}A_5\\ N\Theta(N\Theta_2)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\Big] + 5\,HCl + NH_4Cl = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2}A_6\\ Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2}A_5\\ Cl_3\end{matrix}\right\} + 3\,H_2\Theta + \left.\begin{matrix}N\Theta\\ N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Bei Anwendung von verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1,12) und gelinderem Erwärmen (auf etwa 60°) bildet sich hauptsächlich Luteokobaltchlorid. Auch aus einer Mischung der concentrirten Lösungen von salpeters. Xanthokobalt und schwefels. Ammoniak wird durch Erwärmen mit Salzsäure, oder aus der Mischung mit Chlorammonium durch Erwärmen mit Schwefelsäure schwefels. Luteokobalt und Luteokobaltchlorid, in der Regel neben wenig Roseokobaltsalz erhalten.

Kupfer. Kupferhypersulfidammonium.

Nach A. Gescher (1) bildet sich krystallisirtes Kupferhypersulfidammonium (2) bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man auf ammoniakalische Kupferoxydlösungen eine Mischung gleicher Volume von mit Schwefel vollkommen gesättigtem Schwefelammonium und Einfach-Schwefelammonium einwirken läfst. Man sättigt zu diesem Zweck in gewöhnlicher Weise bereitetes Einfach-Schwefelammonium bei etwa 40° vollkommen mit Schwefel, fügt der filtrirten Lösung ein etwas gröfseres Volum von Einfach-Schwefelammonium zu und prüft nun mit einem kleinen Theil dieser Mischung, ob sie nach Zusatz von so viel einer bis zur Durchsichtigkeit in dickeren Schichten verdünnten Lösung von schwefels. Kupferoxyd in Ammoniak, dafs der Niederschlag nicht mehr vollständig verschwindet, ein Filtrat liefert, in welchem sich beim Stehen ein rother oder ein dunkler bis schwarz gefärbter (Einfach - Schwefelkupfer enthal-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 350; CXLIII, 375; Chem. Centr. 1867, 879; Bull. soc. chim. [2] VIII, 410. — (2) Jahresber. f 1863, 278; f. 1865, 270.

Kupferhypersulfidammonium.

tender) Absatz bildet. Im letzteren Falle fügt man der reinen Schwefelammoniummischung so lange Mehrfach-Schwefelammonium zu, bis sich bei der angegebenen Prüfung kein Schwefelkupfer mehr zeigt, versetzt dieses gemischte Schwefelammonium mit der Kupferlösung bis zur beginnenden bleibenden Fällung, filtrirt in ein Gefäfs, das von der Flüssigkeit fast erfüllt wird und überläfst die bedeckte Lösung an einem kühlen Orte der Krystallisation. Für die, von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Papier befreiten und im Vacuum über Schwefelsäure und Aetznatron getrockneten Krystalle bestätigt Gescher die Formel $Cu_2(NH_4)_2S_7$. In der angegebenen Weise dargestellt enthalten sie eine kleine, durch Schwefelkohlenstoff ausziehbare Menge von freiem Schwefel, bei Anwendung von überschüssigem Einfach-Schwefelammonium aber Einfach-Schwefelkupfer beigemengt. Im Kohlensäurestrom mit Salzsäure zersetzt hinterlassen sie Pseudomorphosen von blauschillernder Farbe, welche durch Schwefelkohlenstoff in Schwefel und Schwefelkupfer ($S_2 + CuS$) zerfallen. Dreifach-Schwefelkupfer scheint demnach im freien Zustande nicht zu existiren. — Nach H. Vohl (1) erhält man dieselbe Verbindung leicht und sicher, indem man eine bei Luftabschlufs bereitete chloridfreie Lösung von Kupferchlorür in Chlorammonium vorsichtig in ziemlich concentrirtem Mehrfach-Schwefelammonium, das mit einer Schichte gereinigten Petroleums bedeckt ist, unter Umrühren bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages eingiefst und etwa ausgeschiedenen Schwefel durch Zusatz von Einfach-Schwefelammonium wieder löst; die rothbraune Flüssigkeit erfüllt sich rasch mit den zinnoberrothen Krystallen des Doppelsalzes. Statt des Kupferchlorürs ist auch eine farblose Mischung von Kupferchlorid mit unterschwefligs. Natron oder eine ammoniakalische Lösung von schwefligs.

(1) J. pr. Chem. CII, 32; Bull. soc. chim. [2] IX, 212.

Kupferoxydul-Ammoniak (1) anwendbar; die Petroleumschichte ist aber unerläſslich.

Fluorsiliciumkupfer.

F. Stolba (2) hat das Fluorsiliciumkupfer näher untersucht. Er erhielt dasselbe sowohl durch Auflösen von kohlens. Kupferoxyd in verdünnter Kieselfluſssäure, als durch Kochen von Fluorsiliciumbaryum mit der Lösung einer äquivalenten Menge von schwefels. Kupferoxyd (da der gefällte schwefels. Baryt Fluorsiliciumbaryum mit niederreiſst, so ist zuletzt noch Fluorsiliciumbaryum in kleiner Menge bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction zuzusetzen) und Verdampfen im Vacuum bei 10 bis 22° in Krystallen, die in der (hexagonalen) Form mit den von Berzelius (3) und Marignac (4) beschriebenen übereinstimmten, deren Zusammensetzung aber der Formel 2 [CuFl, $SiFl_2$] + 13 HO entsprach. Das spec. Gew. derselben ist bei 19°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur = 2,1576. Sie zerflieſsen in feuchter Luft, verwittern in trockener und werden bei Temperaturen über 100° unter Entwickelung von Fluorsilicium zersetzt. In Wasser sind sie sehr leicht löslich. 1 Th. des Salzes erfordert bei 17° 0,428 Th. Wasser (die Lösung hat das spec. Gew. 1,6241); 1 Th. des Salzes ist ferner bei 20° in 17,7 Th. 62-procentigem, in 150 Th. 85-procentigem und 617 Th. 92-procentigem Weingeist löslich. Aus der gesättigten Lösung in schwachem Weingeist scheidet sich beim Erwärmen oder bei Zusatz von überschüssigem Salz so wie auf Zusatz von stärkerem Weingeist eine mit der Lösung nicht mischbare schwere blaue Flüssigkeit ab, welche aus Fluorsiliciumkupfer, Wasser und Alkohol in wechselndem Verhältniſs besteht; durch gröſseren Zu-

(1) Jahresber. f. 1865, 270. — (2) J. pr. Chem. CII, 7; Zeitschr. Chem. 1868, 95; Bull. soc. chim. [2] IX, 211. — (3) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 436. — (4) Jahresber. f. 1859, 108. Berzelius hatte für das hexagonal krystallisirende Fluorsiliciumkupfer die Formel CuFl, $SiFl_2$ + 7 HO, Marignac nur 6 Aeq. Wasser und in dem bei etwas höherer Temperatur krystallisirenden monoklinometrischen Salz 4 Aeq. Wasser gefunden.

satz von starkem Weingeist wird aus der hydroalkoholischen Lösung ein hellblaues Pulver von geringerem Wassergehalt gefällt (nach einem Versuch $2(CuFl, SiFl_3)+11HO$). Stolba hält das Fluorsiliciumkupfer wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser und in schwachem Weingeist und wegen seiner Eigenschaft in wässeriger Lösung das Glas nicht anzugreifen (diefs geschieht nur bei dem Eindampfen zur Trockne) zur analytischen Anwendung, insbesondere zur Fällung der Alkalien aus schwefelsäurefreien Lösungen für geeignet (1).

Schwefligs. Kupferoxydulsalze.

A. Commaille (2) hat einige Beobachtungen über die Bildungsweisen des schwefligs. Kupferoxyduloxyds mitgetheilt, welche dem bereits über diesen Gegenstand Bekannten (3) Nichts wesentlich Neues hinzufügen. *Schwefligs. Kupferoxydul-Ammoniak* (4), $Cu_2O, SO_2 + NH_4O, SO_2 + 2HO$, erhielt Derselbe durch Einleiten von schwefliger Säure in eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, oder durch Digestion einer ammoniakalischen Lösung von essigs. Kupferoxyd mit metallischem Kupfer bis zur Entfärbung und nachheriges Sättigen mit schwefliger Säure in sechsseitigen farblosen Tafeln, die durch Auflösen in Ammoniak und abermaliges Einleiten von schwefliger Säure von einem beigemengten orangegelben Salz rein erhalten werden. *Schwefligs. Kupferoxydul-Natron*, $Cu_2O, SO_2 + NaO, SO_2 + 2HO$, bildet sich, wenn eine sehr concentrirte Lösung von essigs. Kupferoxyd so lange einer Lösung von neutralem schwefligs. Natron zugesetzt wird, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, worauf die Flüssigkeit eine blafs grünliche Farbe annimmt und in der Ruhe das Doppelsalz in farblosen mikroscopischen Kryställchen abscheidet, die mit einer orangegelben Verbindung gemischt sind. Bei längerer Berührung mit der Mutterlauge gehen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 839. — (2) J. pharm. [4] VI, 107; Zeitschr. Chem. 1867, 733. — (3) Jahresber. f. 1851, 365 ff.; f. 1861, 312; f. 1863, 277. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1865, 270.

diese Krystalle in mikroscopische quadratische Tafeln über, welchen Commaille die Formel $Cu_2O, SO_2 + NaO, SO_2 + 11 HO$ beilegt.

Kupferoxyd. Verhalten zu Eisenoxydulsalzen.

Vor etwa 30 Jahren hatte Levol (1) festgestellt, dafs Kupferoxydsalze durch Eisenoxydul oder durch Eisenoxydulsalze und überschüssiges Alkali unter Bildung von Eisenoxyd und Kupferoxydul nach der Gleichung

$$2[CuO, SO_3] + 2[FeO, HO] = Cu_2O, HO + Fe_2O_3, 2SO_3 + HO$$

zersetzt werden. Wirken die beiden Metallsalze in äquivalenten Mengen ein und ist überschüssiges Ammoniak zugegen, so geht bis auf Spuren alles Kupferoxydul in Lösung; bei ungenügendem Ueberschufs des Ammoniaks bleibt dem abgeschiedenen Eisenoxydhydrat wasserfreies Kupferoxydul beigemischt. Diese Resultate scheinen später in Vergessenheit gerathen zu sein. A. Knop (2) beschrieb auf Grund desselben Verhaltens die Bildung von krystallisirtem Kupferoxydul und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf letzteres die Bildung von pseudomorphem metallischem Kupfer. Neuerdings haben nun E. Braun und W. Weith ähnliche Beobachtungen veröffentlicht. Nach Braun (3) bildet Kupferoxydhydrat oder basisch-kohlens. Kupferoxyd in Berührung mit einer Lösung von neutralem schwefels. Eisenoxydul einen gelbbraunen Niederschlag von Kupferoxydulhydrat und basisch-schwefels. Eisenoxyd, welcher sich durch Erhitzen mit überschüssigem Eisenoxydulsalz schwarz färbt und nun neben Kupferoxydul auch metallisches Kupfer enthält. Kohlens. Ammoniak fällt aus einer gemischten Lösung von Kupferoxyd- und Eisenoxydulsalz einen grauweifsen Niederschlag, der nach sorgfältigem Auswaschen nur Eisenoxyd und kein Kupfer enthält; in der

(1) Pharm. Centralblatt 1838, 108. — (2) Jahresber. f. 1861, 968, 974, 1037. Vgl. ferner Jahresber. f. 1865, 271. — (3) Aus Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 1866, 63 in Zeitschr. Chem. 1867, 568; Bull. soc. chim. [2] VIII, 409.

Kupferoxyd. Verhalten zu Eisenoxydulsalzen.

gelben ammoniakalischen Flüssigkeit bleiben Kupferoxydul und Eisenoxyd gelöst. Wendet man einen grofsen Ueberschufs von kohlens. Ammoniak an, so erhält man nur eine gelbe Lösung, aus welcher sich bei Luftzutritt reines Eisenoxydhydrat und wenn Ueberschufs von Eisensalz vorhanden ist, auch kohlens. Eisenoxydul abscheidet; bei längerem Stehen der Lösung bekleiden sich die Wandungen des Gefäfses mit einer glänzenden Schichte von metallischem Kupfer, die mit blauer Farbe durchsichtig ist. Braun (1) empfiehlt, wie Levol, dieses Verhalten zur Scheidung von Kupferoxyd und Eisenoxydul zu verwerthen. Auf eine Lösung von doppelt-kohlens. Eisenoxydul wirken Kupferoxyd, kohlens. Kupferoxyd und Kupferoxydul nicht ein. — Weith fand Seinerseits, dafs überschüssiges schwefels. Eisenoxydul aus einer, durch Vermischen von schwefels. Kupferoxyd, Weinsäure oder Citronsäure und überschüssigem caustischem oder kohlens. Natron dargestellten Kupferoxydlösung schon in der Kälte alles Kupfer z. Th. als Oxydul, z. Th. als Metall fällt. Auch als die genannten Säuren durch (aus Torf mit Natronlauge extrahirte) Huminsubstanz ersetzt wurden (welche ebenfalls, aber in geringerem Grade die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien hindert) ergab sich ein ähnliches Resultat; ein grofser Theil des Kupferoxyds blieb jedoch in der Lösung, oder wenn Kalkhydrat als Alkali diente, im Niederschlag zurück. Huminsubstanzen wirken für sich auf Kupferoxydsalze nicht ein. Dagegen erhielt Weith auch bei Ausschlufs organischer Substanzen aus einer Mischung von schwefels. Kupferoxyd und Eisenoxydul mit Kalkhydrat einen braunen Niederschlag, welcher neben krystallisirtem Gyps Eisen- und Kupferoxyd, Eisen- und Kupferoxydul, und metallisches Kupfer enthielt.

(1) Aus Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 1866, 167 in Zeitschr. Chem. 1867, 623; Bull. soc. chim. [2] IX, 214.

Basische Kupferoxydsalze.

Nach F. Reindel (1) entspricht die Zusammensetzung des durch Kalilauge aus einer Lösung von überschüssigem schwefels. Kupferoxyd in der Siedehitze oder auch bei 40° bis 50° gefällten blaugrünen basischen Salzes der Formel $7 CuO, 2 SO_3 + 7 HO$. Dasselbe Salz bildet sich, wenn schwefels. Kupferoxydkali anhaltend mit heifsem Wasser ausgewaschen wird, sowie bei der Digestion von in der Siedehitze gefälltem Kupferoxyd mit einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd; das aus dem salpeters. Salz durch Glühen dargestellte Oxyd bleibt dagegen bei gleicher Behandlung unverändert. Der blaugrüne Niederschlag wird durch kochendes Wasser und durch kochende Lösungen von schwefels. Kupferoxyd nicht angegriffen, von Säuren aber leicht gelöst und von Kali in schwarzes Hydrat, $3 CuO, HO$, verwandelt. Er verliert bei 180° kein Wasser, geht bei 150° in ein hellgrünes Pulver von der Formel $7 CuO, 2 SO_3 + 5 HO$ über und zersetzt sich bei höherer Temperatur, worauf kochendes Wasser aus dem Rückstand neutrales Salz aufnimmt. Der aus überschüssigem schwefels. Kupferoxyd durch Ammoniak in der Siedehitze gefällte schön blaugrüne Niederschlag hat nach Reindel die Formel $6 CuO, 2 SO_3 + 5 HO$. Er wird bei 250° noch nicht verändert, in höherer Temperatur aber wie die vorhergehenden zersetzt. Kohlens. Natron fällt unter gleichen Bedingungen ein blafs blaugrünes Salz von der Formel $3 CuO, SO_3 + 2 HO$. Dieselbe bis 270° beständige Verbindung scheint auch bei anhaltendem Kochen von Zinkoxyd mit einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd zu entstehen (2). Aus keinem dieser basischen schwefels. Salze läfst sich durch anhaltendes Glühen die Schwefelsäure voll-

(1) J. pr. Chem. C, 1; CII, 204; Zeitschr. Chem. 1867, 288; 1868, 314; Bull. soc. chim. [2] VIII, 36; IX, 211; theilweise Chem. Centr. 1867, 767. — (2) Vgl. über die basischen Sulfate L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 397 ff.; Jahresber. f. 1862, 215; f. 1865, 273.

Basische Kupferoxydsalze.

ständig austreiben. Für das durch Zusatz von Kalilauge zu einer überschüssigen Lösung von Kupferchlorid in der Siedehitze erhaltene blaugrüne basische Salz stellt Reindel die ebenfalls von allen früheren Resultaten (1) abweichende Formel 6 CuO, 2 CuCl + 9 HO auf. Es verliert bei 250° unter theilweiser Zersetzung und braunrother Färbung 7 Aeq. Wasser und hinterläſst bei stärkerem Erhitzen reines Kupferoxyd. Für das in gleicher Weise erhaltene basisch-salpeters. Salz bestätigt Reindel dagegen die von verschiedenen Forschern aufgestellte Formel 4 CuO, NO_5 + 3 HO (2).

Krystallinisches Kupferoxychlorid von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Atakamits (3 CuO, CuCl + 3 HO) stellte H. Debray (3) dar 1) durch mehrstündiges Erhitzen von basisch-salpeters. Kupferoxyd mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium auf 200° (die übrigen basischen Kupferoxydsalze liefern bei gleicher Behandlung die Verbindung nicht); 2) durch Erhitzen von schwefels. Kupferoxydammoniak mit concentrirter Chlornatriumlösung auf 100°. Das Chlornatrium oder Chlorkalium läſst sich zu diesem Zweck nicht durch Chlorammonium ersetzen.

Quecksilber. Quecksilbersulfid.

Erwärmt man, nach H. Fleck (4), ein Quecksilberdoppelsalz (KCyS_2, HgCyS_2; NaCl, HgCl) mit der Lösung einer äquivalenten Menge von unterschwefligs. Natron, so scheidet sich mit dem Eintritt der sauren Reaction schwarzes Quecksilbersulfid ab; wendet man das unterschwefligs. Salz im Ueberschuſs an, so tritt das gebildete Schwefelquecksilber als Zinnober auf, so lange die Flüssigkeit neutral bleibt, beim Erwärmen über 60° aber ebenfalls als amorphes Sulfid, sobald die Flüssigkeit saure Reaction an-

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 411 ff.; Jahresber. f. 1865, 275. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 216; f. 1865, 274. — (3) Bull. soc. chim. [2] VII, 104; Zeitschr. Chem. 1867, 378; Chem. Centr. 1868, 335. — (4) J. pr. Chem. XCIX, 247 (1866); Chem. Centr. 1867, 783; Zeitschr. Chem. 1867, 96.

Quecksilbersulfid.

nimmt. Fleck drückt den Vorgang in der sauren Lösung I, und in der neutralen II durch folgende Gleichungen aus :

I $HgCl + NaO, S_2O_2 = HgS + NaCl + SO_3$

II $HgCl + 2(NaO, S_2O_2) = HgS + NaCl + NaO, S_3O_5$.

Er nimmt an, dafs in etwas höherer Temperatur das trithions. Natron der zweiten Gleichung in unterschwefligs. Salz und freie Schwefelsäure zerfalle und diese die Krystallisation des Quecksilbersulfids hindere. Die Bildung des Zinnobers unter den angegebenen Bedingungen erfolgt nicht bei Gegenwart von Strontian-, Kalk- und Magnesiasalzen, sie wird dagegen erleichtert und beschleunigt durch Baryt- und Zinksalze. Mischt man 1 Aeq. Quecksilberchlorid mit 4 Aeq. unterschwefligs. Natron und 4 Aeq. schwefels. Zinkoxyd in sehr verdünnter Lösung ($^1/_{10}$ Aeq. im Liter) und erwärmt man etwa 60 Stunden auf 45 bis 55°, so werden $^3/_4$ des Quecksilbers als krystallinischer dunkelrother Zinnober aus der neutralen Flüssigkeit, der Rest aber erst in höherer Temperatur als schwarzes Sulfid gefällt. Wendet man statt des Zinksalzes Chlorbaryum an, so scheidet sich mit dem Zinnober auch schwefels. Baryt ab. — Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des Zinnobers auf nassem Wege beruht dagegen die Umwandlung des amorphen Schwefelquecksilbers nur auf seiner successiven Lösung in dem alkalischen Schwefelmetall, woraus es sich krystallinisch abscheidet. Diese Umwandlung wird durch unterschwefligs. Natron nicht erleichtert, sie erfolgt vielmehr um so langsamer, je mehr unterschwefligs. Salz zugegen ist. Schwarzes Schwefelquecksilber bleibt bei längerer Digestion mit einer Lösung von unterschwefligs. Natron unverändert.

Quecksilberjodür.

Rieckher (1) besprach die Darstellung des Quecksilberjodürs durch Zusammenreiben von Quecksilberjodid

(1) N. Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 20.

(227 Th.) mit Quecksilber (100 Th.), welche Methode Er für die bessere hält.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

F. Weyl (1) hat über die im Jahresbericht für 1864, S. 282 f. angeführten Tetramercurammoniumverbindungen ausführlichere Angaben nebst den analytischen Belegen veröffentlicht. Wir entnehmen Seiner Abhandlung zur Ergänzung des früheren Berichtes noch Folgendes.

Gewässertes Tetramercurammoniumoxyd, $N_2Hg_4\Theta + 3H_2\Theta$, wird nicht nur durch Ueberleiten von trockenem Ammoniak über amorphes Quecksilberoxyd bei niedriger Temperatur oder rascher durch Einwirkung von Ammoniak unter höherem Druck, nach dem von Weyl beschriebenen Verfahren (2), sondern auch durch mehrstündige Behandlung des Oxyds mit einer alkoholischen Ammoniaklösung und Trocknen der Verbindung in einem Ammoniakstrom bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Das wasserfreie Oxyd, welches aus dem gewässerten durch vorsichtiges Erhitzen auf 100° in einer Atmosphäre von Ammoniak entsteht, bildet sich ferner bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Quecksilberoxyd (in einer gebogenen geschlossenen Röhre, die in ihrem längeren Schenkel mit Ammoniak gesättigtes Chlorsilber, im kürzeren trockenes Quecksilberoxyd enthält) als amorphe dunkelbraune, mit Wasser und Ammoniak durchtränkte und in letzterem unlösliche Substanz; durch Erhitzen im Luftstrom auf 100° wird es trocken und rein erhalten. Weyl unterscheidet hiernach bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd zwei Phasen, von welchen die erste der Gleichung $4Hg\Theta + 2NH_3 = [N_2Hg_4\Theta + 3H_2\Theta]$; die zweite, mit gasförmigem Ammoniak bei 100°, mit flüssigem bei gewöhnlicher Temperatur eintretende der Gleichung $[N_2Hg_4\Theta + 3H_2\Theta] + 6NH_3 = N_2Hg_4\Theta + 3[(NH_4)_2\Theta]$ entspricht. — Durch anhaltendes Erhitzen in Ammoniak wird das Tetramercur-

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 524; Chem. Centr. 1867, 1031; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 129. — (2) Jahresber. f. 1864, 163.

ammoniumoxyd verändert und geht in eine höchst explosive Verbindung über, welche sich in Salzsäure unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür löst und wahrscheinlich mit der von Plantamour (1) beschriebenen identisch ist. Das vollkommen entwässerte Tetramercurammoniumoxyd explodirt nicht freiwillig, wohl aber durch rasches Erhitzen, Stofs oder leichtes Reiben mit der gröfsten Heftigkeit. Mit vielem fein geriebenem Kupferoxyd gemengt läfst es sich durch langsam gesteigertes Erhitzen ohne Explosion zersetzen. Durch Wasser wird es in derselben Weise wie das Monohydrat verändert, löst sich, wenn es bei Abschlufs des Lichtes dargestellt war, klar in Salpetersäure und Salzsäure und wird durch Erhitzen mit Kalilauge oder Chlorkaliumlösung unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberoxyd- oder -chlorid zerlegt. Gegen trockene Kohlensäure verhält es sich indifferent, durch Salzsäuregas wird es rasch unter Bildung von Quecksilberchlorid, Salmiak und Wasser zersetzt.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

Die dem Tetramercurammoniumoxyd entsprechenden Haloïdverbindungen lassen sich nicht durch Behandlung desselben mit wässerigen Säuren (da diese das Oxyd zersetzen), und mit alkoholischen Lösungen der Säuren nur im unreinen Zustand erhalten. Unterwirft man Quecksilberchlorid oder -jodid der Behandlung mit verflüssigtem Ammoniak, so entsteht zuerst eine Monomercurammoniumverbindung, welche sich später in Ammoniak wieder löst und nach dem Verdunsten des Ammoniaküberschusses eine Krystallisation liefert, die nach der Gewichtszunahme als Monomercurammoniumverbindung, oder als Tetramercurammoniumverbindung, gemengt mit Ammoniaksalz betrachtet werden kann, gebildet nach der Gleichung $2\,HgCl_2 + 4\,NH_3 = NHg_2Cl + 3\,NH_4Cl$. Diese Verbindungen lassen sich nicht reinigen. Bessere Resultate werden erhalten,

(1) Ann. Ch. Pharm. XL, 117.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

wenn man statt des reinen Quecksilberchlorides, -jodides u. s. w. das Oxychlorid oder Oxyjodid anwendet. Oxychlorid (erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von 3 Aeq. Oxyd mit 1 Aeq. Chlorid über 100°) lieferte einen in überschüssigem flüssigem Ammoniak unlöslichen gelben Körper von der Zusammensetzung des Tetramercurammoniumchlorides, nach der Gleichung $3 HgΘ, HgCl_2 + 8 NH_3 = 2 NHg_2Cl + 3 (NH_4)_2Θ$. Dieses Chlorid zerfällt auf 300° erhitzt unter Zerstieben in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoff; es ist in kaltem und kochendem Wasser beständig, wird von verdünnter kalter Salzsäure nur schwierig und nach längerem Contact gelöst, durch kalte Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium und gelbem explosivem Tetramercurammoniumoxyd, durch kochende Kalilauge oder Chlorkaliumlösung unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberoxyd oder -chlorid zersetzt. Quecksilberoxyjodid (erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von 3 Aeq. Quecksilberoxyd und 1 Aeq. Quecksilberjodid bis zum Schmelzen) liefert bei gleicher Behandlung ein braunes nicht explosives Product, welches bei 100° in einem trockenen Luftstrom vom überschüssigen Ammoniak befreit, die Zusammensetzung des Tetramercurammoniumjodides hat und in seinen Eigenschaften dem Chlorid ähnlich ist. Weyl erhielt ferner aus dem Quecksilberoxybromid und -oxycyanid das entsprechende Bromid und Cyanid, von welchen das letztere sich durch seine grofse Explodirbarkeit auszeichnet, die aber beide noch nicht näher untersucht sind; die Darstellung des Sulfids gelang dagegen nicht. Läfst man statt des flüssigen Ammoniaks das Gas bei erhöhter Temperatur auf Quecksilberchlorid oder -jodid einwirken, so entstehen Quecksilberammoniakverbindungen. Quecksilberoxychlorid und -oxyjodid gehen im Ammoniakstrom in amidirtes Oxychlorid ($NH_2Hg_2Cl, Θ = NH_2Hg_2Cl, 2 HgO$) und Oxyjodid ($NH_2Hg_2J, Θ$) über, welche ihrerseits bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohr in Tetramercurammoniumverbindungen

verwandelt werden : $NH_2Hg_2Cl, \Theta + 2NH_3 = NHg_2Cl + (NH_4)_2\Theta$. — Versuche von Weyl, durch Reduction des Tetramercurammoniumoxyds mittelst Wasserstoff, Ammoniak oder Kaliumammonium das Tetramercurammonium zu erhalten, blieben erfolglos.

Silber. Stas (1) hat Seine bei der Darstellung von absolut reinem Silber zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung gemachten Erfahrungen ausführlich dargelegt. Er erhielt das reine Metall z. Th. durch Reduction von gereinigtem Chlorsilber nach dem Verfahren von Levol (2) mittelst Kalihydrat und Milchzucker, welche beide von jeder Spur eines Metallgehaltes gereinigt waren, z. Th. nach einer neuen Methode, die in Bezug auf Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung und die Reinheit des Productes allen anderen vorzuziehen ist und auf der vollständigen Reduction beruht, welche ammoniakalische Silberlösungen durch ammoniakalisches schwefligs. Kupferoxydul oder durch eine Mischung von schwefligs. Ammoniak mit einem ammoniakalischen Kupferoxydsalz erfahren (durch schwefligs. Alkali ohne Kupfersalz wird aus Silberlösung selbst in der Siedehitze nur die Hälfte des Silbers gefällt). Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Reduction langsam unter Fällung von schwarzem, blauem oder grauem Silber, je nach dem Verdünnungsgrade der Lösung, über 60° aber beinahe augenblicklich, unter Abscheidung von grauem bis weifsem Metall; es bleibt dabei, so lange die Flüssigkeit sich nicht blau färbt, keine Spur von Silber in Lösung. Die Ausführung geschieht in folgender Weise. Man löst gemünztes Silber in verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung zur Trockne, schmilzt die Salzmasse zur Zerstörung des salpeters. Platinoxyds (3), löst sie in ammoniakalischem

(1) In der S. 15 angeführten Schrift, S. 32 und 113; Chem. News XV, 16, 50, 85, 111. — (2) L. Gmelin's Handbuch d. Chemie, 5. Aufl., III, 591. — (3) Das französische gemünzte Silber enthält nach Stas kleine Mengen von Eisen und Nickel und Spuren von Kobalt, Platin und Gold.

Silber. Wasser und verdünnt die durch längere Ruhe geklärte und filtrirte blaue Lösung auf das 50fache ihres Silbergehaltes. Man ermittelt nun, wie viel derselben durch ein bestimmtes zum Sieden erhitztes Volum von neutralem schwefligs. Ammoniak entfärbt wird, mischt die beiden Flüssigkeiten in dem erforderlichen Verhältnifs, überläfst sie in einem luftdicht verschlossenen Gefäfse 48 Stunden der Ruhe, wobei sich etwa der dritte Theil des Silbers krystallinisch abscheidet und erhitzt alsdann die decantirte dunkelblaue Lösung einige Zeit auf 60 bis 70°, wodurch sie bei hinreichendem Ueberschufs von schwefligs. Ammoniak vollkommen farblos wird (bei Kobalt- oder Nickelgehalt des Silbers aber roth oder blafsgrün gefärbt bleibt). Das gefällte Silber wird nach dem Auswaschen mit concentrirtem Ammoniak digerirt (eine kleine Menge Silber geht hierbei in Lösung und bleibt nach dem Verdampfen als schwarzer Spiegel von Stickstoffsilber zurück), ausgewaschen und getrocknet. Um es in compacter Form zu erhalten, wird es mit 5 pC. geglühten bors. Natrons, dem man $^1/_{10}$ salpeters. Natron zugesetzt hat, geschmolzen und in Formen gegossen, die innen mit einem aus geglühtem und nicht geglühtem Kaolin hergestellten Brei überzogen wurden. Die erkalteten Barren werden dann mit Sand gereinigt, mit reinem Aetzkali geglüht (um den Kaolin zu entfernen) und abgewaschen. Zertheilt man sie mit einem Stahlmeisel in kleinere Stücke, so ist nochmalige Digestion mit concentrirter reiner Salzsäure und Abwaschen mit ammoniakalischem und reinem Wasser unerläfslich. Das so dargestellte Silber ist, wenn die Verdünnung der Lösung die angegebene war, bis auf Spuren flüchtiger oder oxydirbarer Beimischungen rein. In einem Tiegel aus gebranntem Marmor schmilzt es im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse ohne sich mit Flecken zu bedecken, geräth bei stärkerem Erhitzen in lebhaftes Kochen unter Entwickelung einer blafsblauen (oder durch Beimischung von Strontium-, Calcium- oder Lithiumdampf aus der Tiegelmasse purpurfarbenen) Flamme, welche den ge-

brannten Kalk dunkelgelb färbt, und verflüchtigt sich zuletzt ohne eine Spur von Rückstand. 50 Grm. solchen Silbers wurden in einer, in zwei aufeinander passenden Stücken von gebranntem Marmor eingeschnittenen Destillirvorrichtung mittelst der Knallgasflamme in 15 Minuten destillirt (allerdings nicht ohne grofsen Verlust). Ein ganz eben so reines Silber liefert nach Stas die von Millon und Commaille (1) beschriebene Reduction durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, wenn diese Lösung eisenfrei ist. Mit käuflichem Kupfer bereitete Lösung enthält aber immer Eisenoxydul und giebt daher einen eisenoxydhaltigen Silberniederschlag, aus welchem sich das Eisenoxyd nicht auf eine einfache Weise abscheiden läfst.

Stas hat das nach verschiedenen Methoden dargestellte metallische Silber nach dem volumetrischen Verfahren und unter Anwendung vieler neuen Vorsichtsmafsregeln, bezüglich deren auf die Abhandlung zu verweisen ist, analysirt. 10 Grm. des destillirten, durch Eingiefsen in Wasser gekörnten Silbers erforderten zur Fällung aus salpeters. Lösung 5,420 Grm. Chlornatrium. Den Titre dieses Metalls, welches Stas als das typische und absolut reine betrachtet = 100 gesetzt, ergaben sich für das nicht destillirte die folgenden Werthe :

I. Silber aus Cyansilberammonium electrolytisch abgeschieden, im Kalktiegel durch das Knallgasgebläse geschmolzen und in Wasser gegossen, in drei Versuchen 99,997-99,999

II. Silber aus Chlorsilber durch Milchzucker und Aetzkali reducirt, mit bors. und salpeters. Natron geschmolzen 99,995

III. Dasselbe, nach dem Schmelzen im Knallgasgebläse und Eingiefsen in Wasser 99,999

IV. Silber aus Chlorsilber, durch Schmelzen mit kohlens. Natron und Salpeter 99,995

V. Silber aus ammoniakalischem salpeters. Silber durch Milchzucker und Aetzkali reducirt*), mit bors. und salpeters. Natron geschmolzen 99,994

*) Jahresbericht f. 1856, 800; f. 1862, 226.

(1) Jahresber. f. 1863, 283.

VI. Silber aus ammoniakalischem salpeters. Silber durch schwefligs. Kupferoxydul - Ammoniak reducirt, im Knallgasgebläse geschmolzen und in Wasser gegossen 99,997

VII. a) Silber aus Chlorsilber durch Reduction mit Kreide und Kohle (Gay-Lussac's Methode)*) . . 99,975

b) dasselbe, nochmals ebenso behandelt . . 99,984

c) dasselbe, nach einer dritten gleichen Schmelzung 99,991.

*) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 593.

Die Gay-Lussac'sche Methode betrachtet Stas als ungenügend. Aber auch bei allen übrigen Verfahrungsweisen ist schliefsliches Erhitzen des Metalls im Kalktiegel bis zum Kochen nothwendig.

Unterchlorigs. und chlors. Silber.

Absolut reines chlors. Silberoxyd stellte Stas (1) (da dasselbe durch Auflösen von Silberoxyd in Chlorsäure, die aus chlors. Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden ist, nicht rein erhalten wird, vgl. S. 162) zum Zwecke Seiner Untersuchungen über Atomgewichte durch Zersetzung des unterchlorigs. Silberoxyds dar, über dessen Bildungsweise und Verhalten Er Folgendes angiebt. Leitet man überschüssiges Chlor in Silberoxyd oder kohlens. Silberoxyd die in Wasser suspendirt sind, so geht das Silber in Chlorsilber über und das Wasser enthält aufser dem überschüssigen Chlor nur unterchlorige Säure, ohne eine Spur von Chlorsäure oder Ueberchlorsäure. Wendet man dagegen das Silberoxyd im Ueberschufs an, und schüttelt man die Flüssigkeit während des Einleitens und nach demselben anhaltend, so entsteht zwar zuerst ebenfalls Chlorsilber und unterchlorige Säure, die letztere wird aber von dem Silberoxyd allmälig gebunden, so dafs zuletzt keine freie (am Geruch erkennbare) unterchlorige Säure mehr vorhanden ist. Das sehr lösliche unterchlorigs. Silber (von welchem ein kleiner Theil auf dem Silberoxyd oder kohlens. Silber condensirt wird und diesen hartnäckig anhaftet) bleibt unzersetzt und die Lösung bewahrt daher ihre Durchsichtig-

(1) In der S. 15 angeführten Schrift, S. 90; Chem. News XVI, 79.

keit und ihr Bleichvermögen, so lange sie mit dem überschüssigen Silberoxyd geschüttelt wird; in der Ruhe zerfällt das Salz aber schnell unter Abscheidung von Chlorsilber und Bildung von chlors. Salz, das durch einen kleinen Ueberschufs von gelöstem Oxyd alkalisch ist. Ueberchlorsäure entsteht mit überschüssigem Silberoxyd niemals. Diese Vorgänge lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken :

Unterchlorigs. und chlors. Silber.

$$\text{I.}\quad 3\,Ag_2\Theta + 12\,Cl + 3\,H_2\Theta = 6\,AgCl + 6\,HCl\Theta$$
$$\text{II.}\quad 6\,HCl\Theta + 3\,Ag_2\Theta = 6\,AgCl\Theta + 3\,H_2\Theta$$
$$\text{III.}\quad 6\,AgCl\Theta = 4\,AgCl + 2\,AgCl\Theta_3.$$

Das Verfahren zur Darstellung des reinen chlors. Silbers ist demnach folgendes. Man leitet in ausgewaschenes und in Wasser suspendirtes Silberoxyd oder kohlens. Silber einen langsamen Strom von Chlor (1), giefst die Flüssigkeit, in welche zuerst der nie fehlende Alkaligehalt des gefällten Silberoxyds als unterchlorigs. Salz übergeht, nach einiger Zeit ab, und zwar so oft, bis in dem Abdampfrückstand kein Alkali mehr nachweisbar ist, wascht den Silberniederschlag sorgfältig aus, behandelt ihn nun in Wasser zertheilt unter Umschütteln aufs Neue mit Chlorgas, bis der gröfste Theil des Silberoxyds an der Umsetzung Theil genommen hat und schüttelt die Mischung alsdann bis zum Verschwinden des Geruchs. Man giefst nun die klare Flüssigkeit ab, um sie in der Ruhe (am Besten bei 60°) der Zersetzung zu überlassen und verdampft die Lösung des chlors. Silbers im Wasserbade. Das Salz bleibt als weifses Pulver zurück, das sich weder in trockener noch in feuchter Luft verändert (2). Hygroscopische Beschaffenheit deutet auf Gehalt an überchlors. Silber.

(1) Der zur Entwickelung des Chlors dienende Braunstein mufs zur Beseitigung der Stickstoffverbindungen, die er immer enthält, mit kochender verdünnter Schwefelsäure behandelt und mit Wasser ausgewaschen sein. — (2) Stas macht noch (S. 115 der angeführten Schrift) darauf aufmerksam, dafs viele Silbersalze (das chlors., broms., jods. und selbst das salpeters. Silber) im luftleeren Raum (bei einer Tension von 0,5 MM.)

Gold. Goldchlorid und Doppelsalze desselben.

Das krystallisirte salzs. Goldchlorid (durch Verdunsten der salzs. Lösung über Kalk und Schwefelsäure erhalten) fand R. Weber (1) nach der Formel $AuCl_3$, $HCl + 6 HO$ zusammengesetzt. Krystallisirtes Natriumgoldchlorid enthält nach demselben Chemiker nicht, wie die früheren Analysen (2) ergaben, vier, sondern wie das Kalidoppelsalz fünf Aeq. Wasser. Es hat die Formel $NaCl$, $AuCl_3 + 5 HO$ (gefunden Au 48,33 bis 48,67 pC.; Chlor des Goldchlorides 26,14 bis 26,21 pC.; berechnet Au 48,34 pC.; Cl 26,14 pC.) (3).

L. Darmstädter (4) fand dagegen auch für das Kaliumgoldchlorid die Formel KCl, $AuCl_3 + 4 HO$. Es krystallisirt in dünnen sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems von der Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P$, mit der Neigung von $\infty P : \infty P = 98^0 20'$. — Das Ammoniumgoldchlorid, welches in ähnlichen Formen krystallisirt ($\infty P : \infty P = 126^0 18'$), ist nach Demselben NH_4Cl, $AuCl_3 + 6 HO$.

Platinmetalle. Darstellung derselben im reinen Zustande.

W. v. Schneider (5) machte Mittheilung über die Abscheidung des reinen Platins und Iridiums. Platinchlorid wird in der wässerigen Lösung durch überschüssiges Natronhydrat selbst bei anhaltendem Kochen nicht oder

durch die Einwirkung spurweise vorhandener organischer Substanzen, insbesondere durch die Zersetzungsproducte des Fettes, womit der Rand der Glocke bestrichen wird, in kurzer Zeit verändert werden, und empfiehlt das Trocknen derselben in Trockenröhren in einem Luftstrom vorzunehmen, der vorher durch Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd von allen organischen Substanzen befreit wurde. — (1) Pogg. Ann. CXXXI, 445; Berl. Acad. Ber. 1867, 79; J. pr. Chem. CI, 45; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 382; Chem. Centr. 1867, 331; Instit. 1867, 277; Bull. soc. chim. [2] VIII, 177; N. Arch. ph. nat. XXX, 182. — (2) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 681. — (3) Zur Bestimmung des Chlors im Goldchlorid wurde das Salz in einer gebogenen Röhre erhitzt, die entwickelten flüchtigen Producte in Ammoniak geleitet und diese Lösung nach dem Ansäuern mit salpeters. Silber gefällt. Vgl. Jahresber. f. 1861, 142; f. 1863, 157. — (4) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 127; Zeitschr. Chem. 1867, 608; Chem. Centr. 1868, 48. — (5) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 261; Zeitschr. Chem. 1868, 182.

Platinmetalle. Darstellung derselben im reinen Zustande.

nur in unerheblicher Menge zu Chlorür reducirt; die Chloride der übrigen Platinmetalle gehen bei derselben Behandlung mehr oder weniger leicht unter Bildung von Chlornatrium und unterchlorigs. Salz in niedere, durch Chlorammonium nicht fällbare Chlorverbindungen über. Auf Grund dieses Verhaltens empfiehlt v. Schneider das folgende Verfahren zur Trennung des Platins von den verwandten Metallen. Man erschöpft das Platinerz durch Königswasser, entfernt die Salpetersäure durch Verdampfen, versetzt den Auszug mit sehr überschüssiger kalifreier Natronlauge und erhitzt die Mischung zum Sieden, das man so lange unterhält, bis auch ein kleiner Theil des Platinchlorids in Chlorür übergegangen ist. Zuletzt zerstört man das unterchlorigs. Natron durch Zusatz von etwas Alkohol, löst den Niederschlag durch Salzsäure wieder auf, filtrirt die Lösung wenn nöthig und versetzt sie mit einer heifs gesättigten Salmiaklösung, wodurch, wenn die angegebenen Bedingungen eingehalten waren, nur das Platin als hellgelbes Ammoniakdoppelsalz gefällt wird; bei ungenügendem Ueberschufs von Natronlauge sind dem Platindoppelsalz andere Platinmetalle beigemischt, welche nach der Auflösung des daraus bereiteten Platinschwamms zurückbleiben. Die in der Lösung enthaltenen Metalle fällt man in der Siedehitze durch ein eingestelltes Kupferblech, entzieht dem ausgeschiedenen gewaschenen Metallpulver das Palladium durch Erhitzen mit Salpetersäure und setzt den noch platinhaltigen Rückstand bei der nächsten Verarbeitung von Platinerz zu. — Auch die von Döbereiner angegebene Methode zur Reinigung der Platinlösung läfst sich auf dasselbe Princip zurückführen, da die Platinmetalle aus ihrer Lösung durch Kalkhydrat im Dunkeln keineswegs als Oxyde gefällt, sondern vielmehr zu niedrigeren Chloriden reducirt und dann nicht mehr durch Salmiak gefällt werden. Einerseits ist aber diese Wirkung des Kalks so unvollständig, dafs das nach diesem Verfahren dargestellte russische Platin mit erheblichen Mengen der anderen Platinmetalle ver-

Platinmetalle. Darstellung derselben im reinen Zustande.

unreinigt ist, und andererseits werden, entgegen der verbreiteten Annahme, gerade das Platin und Palladium wenigstens theilweise gefällt, wie die folgenden Analysen zeigen. v. Schneider fand für eine russische Platinmünze I, und für Platinschwamm der russischen Münze (erhalten durch Verdampfen der rohen Platinlösung nach der Behandlung mit Kalkhydrat, Glühen und Auslaugen) II, die folgende Zusammensetzung :

	I	II
Platin	93,84	81,01
Palladium	0,42	—
Rhodiumhaltiges Iridium	4,21	17,85
Eisen	1,26	0,44
Kupfer	0,45	—
Sand und Tiegelmasse	—	0,47 *)
	100,18	99,77

*) Blieb bei dem Auflösen des Platinschwamms in geschmolzenem chemisch reinem Zink zurück.

Den Kalkniederschlag, welcher bei der erwähnten Behandlung der Platinlösung erhalten wird, fand E. Scheitz unter Bunsen's Leitung in 100 Th. bestehend aus :

CaO, SO_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Fe_2Cl_3	Cr_2O_3	Al_2O_3
43,09	3,24	0,89	21,42	7,14	1,41	0,79

SiO_3	CuO	PtO_2	PdO_2	CO_2 und HO aus der Differenz
0,59	9,58	3,86	1,95	6,04

Die Döbereiner'sche Methode entspricht daher keineswegs ihrem Zweck; v. Schneider deutet an, wie sich das von Ihm beschriebene Verhalten zur Gewinnung des Platins im Grofsen würde anwenden lassen.

Zur Darstellung des reinen Iridiums unterwirft derselbe Chemiker die wässerige Lösung des unreinen Kalium-Iridiumchlorides, auf Grund der von Bunsen gemachten Beobachtung, dafs das Iridium aus der wässerigen Lösung seines Bichlorides viel schwieriger regulinisch abgeschieden wird als die übrigen Platinmetalle, der fractionirten Reduction durch Wasserstoff. Das Verfahren ist folgendes. Man bringt den bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser gebliebenen Rückstand zur Aufschliefsung durch

Platinmetalle. Darstellung derselben im reinen Zustande.

Chlor mit Kochsalz gemengt in einen Tiegel, in welchen das Chlor durch eine thönerne Tabakspfeife, deren Kopf mit der Oeffnung den Boden berührt, zugeleitet wird. Der mit Gyps auflutirte Tiegeldeckel ist mit Einschnitten versehen, durch welche diese Zuleitungsröhre, sowie eine zweite oberhalb der Mischung mündende Thonpfeife, welche als Ableitungsröhre dient, gesteckt und darin eingekittet sind. Man erhitzt den Tiegel während des Zuleitens von Chlor nur zur beginnenden Glühhitze (weil nur bei dieser Temperatur ein möglichst vollständiger Aufschlufs erfolgt) und leitet das entweichende Chlor mit den Chlorosmiumdämpfen in einen zur Hälfte mit Alkohol gefüllten Kolben, mit der Vorsicht, die Röhre nicht in den Alkohol tauchen zu lassen. Nach Beendigung der Einwirkung zerreibt man die Mischung, welche bei gelungener Operation braun und bröcklich ist, mit der kleinsten Menge heifsen Wassers, laugt auf einem Extractionsfilter aus, leitet in die Lösung nochmals Chlorgas und schüttelt sie dann unter Zusatz von etwas Salzsäure mit pulverigem Chlorkalium bis zur Sättigung. Der so erhaltene Niederschlag wird zuerst mit Wasser, dann mit gesättigter Chlorkaliumlösung auf einem Extractionsfilter ausgewaschen und besteht nun aus den ziemlich reinen Kaliumdoppelchloriden des Platins, Iridiums und Rutheniums; die Lösung, welche einen kleinen Theil des Iridiums nebst fast allem Rhodium und den übrigen Metallen des Platinerzes enthält, kann zur Darstellung des Rhodiums dienen. Der Niederschlag wird nun in so viel kochendem Wasser gelöst, dafs sich in der Kälte kein Doppelsalz mehr ausscheidet, die Lösung durch Kochen von Luft befreit und in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben von mindestens der doppelten Capacität gebracht. Man verschliefst denselben mit einem 3fach durchbohrten Caoutchoucpfropf, durch welchen 1) eine mit einem Döbereiner'schen Wasserstoffapparat verbundene Zuleitungsröhre, die unmittelbar unter dem Pfropf mündet, 2) eine Ableitungsröhre, die bis über den Spiegel der Flüs-

Platinmetalle. Darstellung derselben im reinen Zustande.

sigkeit reicht und 3) eine (zum Entnehmen kleiner Proben bestimmte) etwas weitere, in die Flüssigkeit tauchende offene Röhre eingesetzt sind, erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbad auf 40 bis 60° und läfst nun den Wasserstoff aus dem Apparat zutreten, während das Ableitungsrohr durch Wasser gesperrt ist. Nach 2- bis 5 stündiger Einwirkung des Wasserstoffs beginnt die Abscheidung der leichter reducirbaren Metalle z. Th. in Dendriten an der Oberfläche der Flüssigkeit, z. Th. als Spiegelbeleg an der Gefäfswandung; sie erfordert mehrere Tage zu ihrer Beendigung, die sich daran erkennen läfst, dafs die gemischte Flüssigkeit eine olivengrüne Farbe annimmt, durch Kalihydrat entfärbt wird und sich dann erst nach längerer Zeit bläut oder trübt (bei Gegenwart von Eisen entsteht durch Kalihydrat eine geringe Fällung, die sich aber bei der Prüfung durch Flammenreaction frei von Platinmetallen zeigt). Man verdrängt nun den Wasserstoff aus dem Kolben durch Kohlensäure (beim Oeffnen erfolgen sonst durch die Einwirkung der Metalle auf das entstandene Knallgas heftige Explosionen), filtrirt die Lösung, die jetzt noch den gröfsten Theil des Iridiums als Sesquichlorid enthält und unterwirft sie mit denselben Vorsichtsmafsregeln einer fortgesetzten gleichen Behandlung, wodurch das Iridium in grofsen, auf der oberen Fläche metallglänzenden spröden Blättern oder dendritischen Massen erhalten wird. — Zur Gewinnung des Osmiums aus dem vorgeschlagenen Alkohol verdampft man denselben mit einem Ueberschufs von Ammoniak, löst wieder in Wasser und filtrirt, verdampft abermals zur Trockne und sublimirt den rückständigen Salmiak in einem weiten Glasrohr im Wasserstoffstrom; das metallische Osmium bleibt dann in traubig aufgeblähten Massen zurück.

Unreines, in der Petersburger Münze im Grofsen dargestelltes Iridium fand v. Schneider bestehend aus :

Ir mit Rh u. Ru	Pd	Cu	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	NaCl	Sand	Summe
71,01	0,81	3,55	3,04	0,55	0,37	4,70	14,12	1,18	99,28.

Platin. Platinchlorid und Verbindungen desselben.

Bei dem Verdampfen einer durch Erhitzen mit Salzsäure von Salpetersäure befreiten Lösung von Platinchlorid im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk bilden sich nach R. Weber (1) prismatische, braunrothe, sehr zerfliefsliche Krystalle von salzs. Platinchlorid, deren Zusammensetzung der Formel $PtCl_2$, HCl + 6 HO entspricht. Die Abscheidung der Salzsäure und des Wassers aus dieser Verbindung erfolgt durch blofses Erhitzen ohne Wasserzusatz nur schwierig und erst nahe bei der Temperatur, bei welcher das Platinchlorid theilweise zu Chlorür reducirt wird (2).

R. Weber (3) hat ferner die Beobachtung gemacht, dafs rauchende Salpetersäure aus nicht sehr sauren Lösungen von Platinchlorid den gröfsten Theil des Platins in der Form eines gelben, in Salpetersäure nicht erheblich löslichen Niederschlages abscheidet, welcher auf einem Trichter mit Asbestpfropf gesammelt und auf einer porösen Unterlage über Schwefelsäure getrocknet, ein braungelbes zerfliefsliches Pulver bildet und in Wasser unter Entwickelung von Stickoxyd löslich ist, von Kalilauge aber ohne Gasentwickelung unter Bildung von Salpetersäure zersetzt wird. Weber drückt die Zusammensetzung desselben durch die Formel $PtCl_2$, NO_3Cl + HO aus. Vielleicht ist die von Boyé und Rogers (4) durch Verdampfen des Platinchlorids mit Königswasser erhaltene Verbindung, für welche diese die Formel 5 [$PtCl_2$, HCl] + 2 NO_4 + 10 HO aufstellten, damit identisch.

C. Birnbaum (5) machte Mittheilung über die Ver-

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 443; Berl. Acad. Ber. 1867, 77; J. pr. Chem. CI, 42; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 382; Chem. Centr. 1867, 829; Bull. soc. chim. [2] VIII, 177; Instit. 1867, 277; N. Arch. ph. nat. XXX, 182. — (2) Chlormagnesium, Chloraluminium und Zinnchlorid lieferten bei dem Verdunsten mit Salzsäure keine salzs. Verbindung. — (3) Pogg. Ann. CXXXI, 441 und an den unter (1) angeführten Stellen. — (4) J. pr. Chem. XXVI, 150; Handwörterbuch der Chemie, 1. Aufl., VI, 578. — (5) Zeitschr. Chem. 1867, 520; Bull. soc. chim. [2] VIII, 416.

Platinchlorid und Verbindungen desselben.

bindungen des Platinchlorids mit schwerlöslichen Chlormetallen. Chlorblei wird von einer concentrirten, möglichst neutralen Lösung von Platinchlorid besonders in der Wärme leicht aufgenommen; die Lösung liefert durch Verdunsten *Bleiplatinchlorid*, $PbPtCl_6 + 4 H_2O$, in orangerothen, scheinbar würfelförmigen Krystallen, die über Schwefelsäure verwittern, an der Luft zerfliefsen und sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich sind. Auch Chlorsilber ist in concentrirten Lösungen von Platinchlorid in reichlicher Menge löslich, krystallisirt aber daraus unverändert. Eine ganz neutrale, mit vielem Ammoniak versetzte Lösung von Platinchlorid giebt dagegen, wenn sie sogleich nach der Mischung (so lange sie noch Platinchlorid-Ammoniak enthält) mit einer ammoniakalischen Lösung von Silber versetzt wird, einen körnigen mikrokrystallinischen Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet die der Formel $Ag_2PtCl_6, 2 NH_3 + H_2O$ entsprechende Zusammensetzung hat. Dieses *Silber-Platinchlorid-Ammoniak* schwärzt sich langsam am Licht, verliert bei 100° seinen Wassergehalt und hinterläfst in höherer Temperatur Platin und Chlorsilber. In Wasser ist es unlöslich. Durch Kalilauge wird das Ammoniak schon in der Kälte vollständig ausgetrieben, durch eine Lösung von kohlens. Natron in der Siedehitze alles Silber und ein Theil des Platins als schmutziggelber Niederschlag gefällt, der gröfsere Theil des letzteren aber mit gelber Farbe gelöst; aus dieser Lösung ist das Platin nach dem Ansäuern mit Salzsäure als Platinsalmiak fällbar. Dieses Verhalten beweist, dafs das Salz nicht als Doppelsalz einer Platinbase zu betrachten ist. Aus der klaren gelben Flüssigkeit, woraus sich die körnigen Krystalle abschieden, setzt sich allmälig ein weifser Niederschlag ab, der wahrscheinlich eine solche Verbindung ist. — Quecksilberchlorür wird durch Platinchlorid unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt; die Lösung liefert durch Verdampfen zuerst Krystalle von Quecksilberchlorid und zuletzt eine

dunkelbraune, nicht krystallinische zerfliefsliche Masse, aus welcher keine bestimmte Verbindung erhalten wurde.

Ammoniakalische Platinverbindungen.

P. F. Cleve (1) ist bei Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den Salzen der ersten Reiset'schen und der Gros'schen Base, und über die Constitution dieser Basen zu dem Resultat gekommen, dafs in beiden dasselbe Radical anzunehmen ist. Das Oxyd von Reiset's erster Base (*Diplatosamin* nach Gerhardt) ist $Pt_2(NH_3)_4O_2$, das in den Gros'schen Salzen $Pt_2(NH_3)_4O_4$ (entsprechend Gerhardt's Diplatinamin). Das erstere läfst sich als Platinamid-Ammoniumoxyd $Pt_2(NH_2)_2\frown 2\,NH_4O$ betrachten, in welchem die basischen Eigenschaften von dem Ammonium abhängen, das Oxyd der Gros'schen Salze als $O_2Pt_2(NH_2)_2\frown 2\,NH_4O$, in welcher Gruppirung auch der Paarling mit chemischer Function auftritt (2).

Salze der ersten Reiset'schen Base. Cleve legt den von Ihm untersuchten Salzen die folgenden Formeln bei :

1)	Chlorür	$Pt_2, 4\,NH_3, Cl_2 + 2\,HO$.
2)	Grünes Salz von Magnus	$Pt_2, 4\,NH_3, Cl_2 + 2\,PtCl$.
3)	Bromür	$Pt_2, 4\,NH_3, Br_2 + 3\,HO$.
4)	Neutrales Sulfat	$Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 2\,SO_3$.
5)	Saures Sulfat a.	$Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 2\,SO_3 + 4\,[Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 4\,SO_3, 2\,HO] + 8\,HO$.
	Saures Sulfat b.	$2\,[Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 2\,SO_3] + [Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 4\,SO_3, 2\,HO] + 2\,HO$.
6)	Nitrat	$Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 2\,NO_5$.
7)	Chromat	$Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 2\,CrO_3$.
8)	Sulfit	$3\,[Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 2\,SO_2] + 2\,[PtO, SO_2] + 4\,HO$.
9)	Phosphat	$2\,[Pt_2, 4\,NH_3, O_2, HOPO_5] + 5\,HO$.
10)	Essigs. Salz	$Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 2\,C_4H_3O_3 + 2\,HO$.
11)	Benzoës. Salz	$Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 2\,C_{14}H_5O_3$.
12)	Pikrins. Salz	$Pt_2, 4\,NH_3, O_2, 2\,C_{12}H_2(NO_4)_3O$.

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 12; Zeitschr. Chem. 1867, 228; Chem. Centr. 1867, 945; die ausführliche Abhandlung findet sich in Acta societatis scientiarum Upsaliensis, 1866; das auf die Brom- und Jodverbindungen der Gros'schen Base Bezügliche auch J. pr. Chem. C, 22, im Auszug aus Oefvers. af Acad. Förhandlingar XXII, 487. — (2) Vgl. bezüglich der bisherigen Ansichten über die Constitution dieser Basen besonders Jahresber. f. 1856, 413.

Ammoniakalische Platinverbindungen.

13) a. Neutr. weins. Salz $Pt_2, 4NH_3, O_2, C_8H_4O_{10} + 2HO$.
b. Saures „ „ $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2HO, 2C_8H_4O_{10}$.

14) a. Neutr. oxals. Salz $Pt_2, 4NH_3, O_2, C_4O_6$.
b. Saures „ „ $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2HO, 2C_4O_6$.

Die von Reiset beschriebenen beiden Platinchlorid-doppelsalze des Chlorids Seiner ersten Base enthalten nach Cleve kein Platinchlorid. Das rothbraune Doppelsalz (nach Reiset = $Pt, 2NH_3, Cl + PtCl_2$) wird durch salpeters. Silber unter Fällung von Chlorsilber, mit welchem Platinchlorür verbunden bleibt, zersetzt; zugleich entsteht ein schwerlösliches Salz, welches das Raewsky'sche Salz (Monochlorobiazotat der folgenden Reihe) zu sein scheint. Cleve drückt daher die Zusammensetzung des Doppelsalzes durch die Formel $Pt_2, 4NH_3, Cl_4 + 2PtCl$ aus, nach welcher es den Salzen der Gros'schen Base zuzurechnen ist. Das grüne Doppelchlorid (nach Reiset $2(Pt, 2NH_3, Cl + PtCl_2)$ ist dagegen, wenn es aus verdünnten siedenden Lösungen gefällt wird, mit dem Salz von Magnus identisch; die Mutterlauge und Waschwasser scheiden in diesem Fall ein krystallinisches weifses Pulver (wahrscheinlich das Chlorür der Gros'schen Base) ab. In dem mit sehr concentrirten Lösungen dargestellten Niederschlag, der die von Reiset angegebene Zusammensetzung hat, bleiben beide gemengt.

Das Magnus'sche grüne Salz stellte Cleve dar durch Fällen einer kochenden Lösung von Platinchlorür mit überschüssigem Ammoniak und reinigte es durch Kochen mit Ammoniak und dann mit Salzsäure. Trägt man das so gereinigte Salz in eine Lösung von salpeters. Silber ein und erhitzt zum Sieden, so entsteht ein rother käsiger Niederschlag, der durch Salzsäure unter Abscheidung von Chorsilber und Bildung einer rothen Lösung von Platinchlorür zerlegt wird. Die Flüssigkeit, woraus dieser Niederschlag sich abgeschieden hatte, liefert durch Verdunstung und Abkühlung ein salpeters. Salz der Reiset'schen Base; das Salz von Magnus ist daher ein Doppelsalz des Chlorürs dieser Base mit Platinchlorür. Das *Bromür* wird durch

Zersetzung des schwefels. Salzes mit Brombaryum erhalten. Es krystallisirt in farblosen flachen Prismen, verliert bei 100^0 sein Krystallwasser und löst sich leicht in Wasser. *Schwefels. Salze.* Läfst man nach der Methode von Peyrone (1) Schwefelsäure auf das Chlorür einwirken, so erhält man das in Schuppen krystallisirende saure Salz [5 a], welches sich beim Auflösen in Wasser zersetzt und daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann (die oben gegebene Formel ist aus diesem Grunde unsicher). In kochendem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, liefert es nach dem Erkalten schwer lösliche Krystalle des neutralen Salzes [4]. Das letztere verbindet sich mit Brom und Jod zu Salzen, welche denen der Gros'schen Base entsprechen. Durch salpetrige Säure wird es in ein indigblaues Salz (2) von der Formel $Pt_2, 4NH_3, O_4, 2NO_3, 2NO_5$ verwandelt (vgl. S. 327). Das zweite saure Salz [5 b] wurde zufällig bei dem Versuch, den Alaun der Reiset'schen Base darzustellen, erhalten; es krystallisirt in farblosen Prismen. Das *salpeters. Salz* verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod zu Salzen der Gros'schen Reihe; durch Behandlung mit Salpetersäure geht es in das basisch-salpeters. Salz, $Pt_2, 4NH_3, O_4, 3NO_5 + HO$, der Gros'schen Base über. Untersalpetersäure scheidet aus seiner Lösung einen in indigblauen Nadeln krystallisirten Körper, wahrscheinlich die bei dem schwefels. Salz angeführte Verbindung ab. Das *chroms. Salz* wird aus der Lösung des Chlorürs durch neutrales chroms. Kali als fast unlösliches citrongelbes Pulver gefällt. Das *schwefligs. Salz* scheidet sich bei dem Vermischen concentrirter Lösungen des Chlorürs und sauren schwefligs. Natrons in farblosen Nadeln von der Zusammensetzung $2[PtO, SO_2] 3NH_3 + HO$ ab. Es ist in Salzsäure löslich und diese Lösung giebt mit Platinchlorür einen grünen Niederschlag, auf welches Verhalten

Ammoniakalische Platinverbindungen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LI, 17. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1856, 273.

Ammoniakalische Platinverbindungen.

Cleve die unter [8] gegebene Formel stützt. Das *phosphors. Salz* wird durch Doppelzersetzung aus dem Chlorür durch phosphors. Ammoniak erhalten und durch Alkohol gefällt; es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in farblosen abgeplatteten Prismen. Mit phosphors. Ammoniak scheint es sich zu verbinden. Mit Brom behandelt liefert es drei Salze: *das Bromür*, Pt_2, $4NH_3$, Br_4; neutrales *einfach gebromtes phosphors. Salz*, Pt_2, $4NH_3$, BrO_3, $PO_5 + 4HO$ und *saures zweifach-gebromtes phosphors. Salz*, Pt_2, $4NH_3$, Br_2O_2, $4HO$, $2PO_5 + 4HO$, nach ihrer Zusammensetzung sämmtlich der Gros'schen Reihe angehörend. Das in farblosen flachen Prismen krystallisirende, leicht lösliche *essigs. Salz* wird durch Doppelzersetzung aus dem Chlorür und essigs. Silber erhalten; das dünne Blättchen bildende *benzoës. Salz* eben so aus dem Chlorür durch Zusatz von benzoës. Ammoniak und das sehr schwer lösliche goldgelbe *pikrins. Salz* durch Zusatz von Pikrinsäure. Auch das neutrale *weins. Salz* entsteht bei dem Vermischen des Chlorürs mit weins. Ammoniak, das *saure* auf Zusatz von Weinsäure. Beide sind krystallisirbar; das neutrale Salz ist leicht löslich, die feinen Nadeln des sauren Salzes nur in kochendem Wasser. In derselben Weise werden die in farblosen Nadeln krystallisirenden *oxals. Salze* erhalten.

Von den *Salzen der Base von Gros* untersuchte Cleve die folgenden. 1) Das *Bromür*, Pt_2, $4NH_3$, Br_4, wird aus der Lösung des neutralen bibromsalpeters. Salzes durch Bromammonium als schwer lösliches orangegelbes krystallinisches Pulver gefällt. Mit einer Lösung von salpeters. Silber gekocht bildet es einen Niederschlag von Bromsilber, und aus dem erkaltenden Filtrat scheiden sich gelbe schwerlösliche Krystalle, wahrscheinlich des einfach-gebromten basisch-salpeters. Salzes aus. 2) *Ein Doppelsalz des Chlorürs mit Platinchlorür*, Pt_2, $4NH_3$, $Cl_4 + 2PtCl$, bildet sich, wenn das bichlorsalpeters. Salz in Lösung mit Platinchlorür-Chlorkalium, oder das Chlorür der Reiset'schen Base mit überschüssigem Platinchlorid behandelt wird (vgl. S.

322). 3) Das *Platinchlorid-Doppelsalz*, $Pt_2, 4NH_3, Cl_4 + 2PtCl_2$, wird aus der Lösung des bichlorsalpeters. Salzes durch Natriumplatinchlorid gefällt. 4) Auch das *Jodür*, $Pt_2, 4NH_3, J_4$, wird aus der Lösung desselben salpeters. Salzes durch überschüssiges Jodkalium als wasserfreies Pulver von der Farbe des Graphits abgeschieden. Durch überschüssiges Ammoniak wird es in einen gelben krystallinischen Niederschlag von der empirischen Formel $Pt_2, 3NH_2, NH_4, J_2 + HO$ verwandelt. 5) Das in gleicher Weise zu erhaltende *Ferrocyanür* bildet einen violetten, aus mikroscopischen Octaëdern bestehenden Niederschlag von der empirischen Formel $KCy, 2FeCy + Pt_3, 6NH_3Cy_3O_3$. Die braune Mutterlauge entwickelt beim Erwärmen Ammoniak und bildet einen farblosen krystallinischen Niederschlag, welcher aus dem Platindoppelcyanür der ersten Reiset'schen Base, $Pt_2, 4NH_3, Cy_2 + 2PtCy$, besteht. 6) *Doppelsalze von Bromür und Chlorür.* Läfst man Chlorammonium auf das neutrale bibromsalpeters. Salz [20, c], oder Bromammonium auf das neutrale bichlorsalpeters. Salz [19, c] einwirken, so erhält man gelbe krystallinische Niederschläge, deren Zusammensetzung in beiden Fällen der Formel $Pt_2, 4NH_3, Cl_2Br_2$, oder der wahrscheinlicheren $Pt_2, 4NH_3, Cl_4 + Pt_2, 4NH_3, Br_4$ entspricht. Mit Salzsäure geben sie Producte, in welchen das Brom mehr oder weniger durch Chlor ersetzt ist; salpeters. Silber fällt ein Gemenge von Chlor- und Bromsilber, die Lösung enthält dann die beiden Salze $Pt_2, 4NH_3, BrO_3, HO, 2NO_5$ und $Pt_2, 4NH_3, ClO_3, HO, 2NO_5$. *Bromotrichlorür* wird aus der Lösung des basischen monobromsalpeters. Salzes [20, b] durch Salzsäure als gelbes nicht krystallinisches Pulver von der Formel $Pt_2, 4NH_3, BrCl_3$ gefällt. Die Doppelsalze des Chlorürs und Jodürs scheinen keine constante Zusammensetzung zu haben. 7) *Chlorosulfocyanür*, $Pt_2, 4NH_3, Cl_2(CyS_2)_2 + 3HO$ (?), wird durch Schwefelcyanammonium aus der Lösung des salpeters. Salzes [19, c] als krystallinisches orangefarbenes Pulver gefällt. 8) *Basisches Chlorür*, $Pt_2, 4NH_3, Cl_3, HO_2$, scheidet

Ammoniakalische Platinverbindungen.

Ammoniakalische Platinverbindungen.

sich als weifser krystallinischer Niederschlag bei dem Vermischen der Lösung des basischen monochlorsalpeters. Salzes [19, b] mit Chlorammonium ab; in analoger Weise wird 9) das *basische Bromür*, $Pt_2, 4NH_3, Br_3, HO_2$, erhalten. 10) *Basisches Chlorobromür*, $Pt_2, 4NH_3, ClBr_2, HO_2$, wird durch Chlorammonium aus der Lösung des monobromsalpeters. Salzes, *basisches Bromochlorür*, $Pt_2, 4NH_3, BrCl_2, HO_2$ durch Bromammonium aus der Lösung des monochlorsalpeters. Salzes gefällt; beide Verbindungen sind krystallinische Niederschläge. 11) *Das neutrale Sulfat*, $Pt_2, 4NH_3, O_4, 4SO_3 + 2HO$ wird als weifses amorphes Pulver durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf das basisch-salpeters. Salz [17] erhalten. 12) Versetzt man eine heifse Lösung des bromschwefels. Salzes [15] mit schwefels. Silber, so wird Bromsilber gefällt und aus der farblosen Lösung krystallisirt *basisch-schwefels. Salz*, $Pt_2, 4NH_3, O_3, HO, 3SO_3 + 3HO$, in farblosen flachen Prismen. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wird durch Chlorbaryum nur etwa $^1/_3$ der Schwefelsäure gefällt. 13) *Bichlorobisulfat* (Gros'sches Salz), $Pt_2, 4NH_3, Cl_2O_2, 2SO_3$, wird durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer heifsen Lösung des salpeters. Salzes [19, c] als weifses schweres krystallinisches Pulver abgeschieden und ist in dieser Form wasserfrei. Aus kalten Lösungen erhält man es in den bekannten wasserhaltigen Nadeln. 14) Zersetzt man das monochlorkohlens. Salz [23, e] mit verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirt aus der verdampften Lösung *Monochlorotrisulfat*, $Pt_2, 4NH_3, ClO_3, 3SO_3 + xHO$, in dünnen biegsamen Prismen (1). 15) *Bromosulfat*, $Pt_2, 4NH_3, Br_2O_2, 2SO_3$, wird durch tropfenweisen Zusatz von Brom zu einer Lösung des schwefels. Salzes von Reiset als citrongelbes, krystallinisches, sehr schwerlösliches Pulver gefällt. Durch Einwirkung von schwefels. Silber liefert es das unter [12] angeführte

(1) Das Salz liefs sich von anhängender Schwefelsäure nicht vollständig befreien.

basische Salz. 16) *Jodosulfat*, Pt_2, $4NH_3$, J_2O_2, $2SO_3$, entsteht bei der Einwirkung von Jod auf das schwefels. Salz der Reiset'schen Base und bildet ein dunkelbraunes krystallinisches, sehr schwerlösliches Pulver. 17) *Nitrat*, Pt_2, $4NH_3$, O_4, $3NO_5 + HO$ (Sesquiazotat von Gerhardt), entsteht aus dem salpeters. Salz von Reiset durch Einwirkung von Salpetersäure (S. 323) oder durch salpeters. Silber aus dem Jodonitrat. Das neutrale Salz mit 4 Aeq. Säure liefs sich nicht erhalten. 18) *Nitrirtes salpeters. Salz*, Pt_2, $4NH_3$, O_4, $2NO_3$, $2NO_5$, entsteht aus dem schwefels. Salz der Reiset'schen Base durch Einleiten salpetriger Dämpfe (S. 323) und krystallisirt in gut ausgebildeten indigblauen Octaëdern, die sich in Wasser unter Zersetzung und Entwickelung salpetrigs. Dämpfe lösen. 19) *Chloronitrate*. a. *Neutrales Monochloronitrat*, Pt_2, $4NH_3$, ClO_3, $3NO_5$, wird beim Eingiefsen einer kochend gesättigten Lösung des Raewsky'schen Salzes in überschüssige Salpetersäure als krystallinisches weifses Pulver gefällt, durch Wasser aber wieder in das basische Salz b verwandelt. b. *Basisches Monochloronitrat* (Raewsky's Salz), Pt_2, $4NH_3$, ClO_3, HO, $2NO_5$, entsteht durch die Einwirkung von salpeters. Silber auf das salpeters. Salz von Gros. Es ist ein weifser, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag, in kaltem Wasser sehr schwer löslich; die Lösung wird durch salpeters. Silber nur nach mehrstündigem Kochen mit demselben gefällt. c. *Neutrales Bichloronitrat* (salpeters. Salz von Gros), Pt_2, $4NH_3$, Cl_2O_2, $2NO_5$, entsteht aus dem salpeters. Salz der Reiset'schen Base durch Einwirkung von Chlor und stimmt in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem aus dem Magnus'schen Salz durch Salpetersäure gebildeten überein. Aus der Lösung wird durch salpeters. Silber nur in der Siedehitze die Hälfte des Chlors gefällt und die durch Ammoniak, durch kohlens. und phosphors. Natron entstehenden Niederschläge enthalten nur 1 Aeq. Chlor auf 2 Aeq. Platin. Cleve schliefst hieraus, dafs die beiden Aeq. Chlor im Salz nicht mit derselben Stärke und

Ammoniakalische Platinverbindungen.

Ammoniakalische Platinverbindungen.

dafs sie nicht an Ammonium gebunden sind. Wässerige schweflige Säure erzeugt in der Lösung einen Niederschlag von der Formel $Pt_2, 4NH_3, O_4, 4SO_2 + 4HO$, welcher durch Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure in das schwefels. Salz von Reiset verwandelt wird. Ueberschüssiges Jodkalium fällt aus der Lösung das Jodür $Pt_2, 4NH_3, J_4$. d. Das *Chlorür des Nitrats*, $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2NO_5, Cl_2 + 2HO$, bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine kochende Lösung des basisch-salpeters. Salzes von Gerhardt [17] und scheidet sich als weifses, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver ab. Die wässerige Lösung liefert beim Verdunsten voluminöse Krystalle mit 2 Aeq. Wasser, welche bei 100° entwässert werden. Vom Gros'schen salpeters. Salz, mit welchem diese Verbindung isomer ist, unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten. Salpeters. Silber fällt den ganzen Chlorgehalt, Chlorammonium giebt keinen Niederschlag, neutrales chroms. Kali eine chlorfreie, salpetersäurehaltige Verbindung. Mit Platinchlorid verbindet sich das Nitratchlorür zu einem in orangefarbenen mikroscopischen Nadeln krystallisirenden *Doppelsalz*, $[Pt_2, 4NH_3, O_2, 2NO_5, Cl_2] + 2PtCl_2 + 4HO$. Die Constitution dieser beiden isomeren Verbindungen drückt Cleve durch die folgenden Formeln aus:

Chlorür des Nitrats	Gros'sches Salz
$Pt_2\begin{cases} O_2, 2NO_5 \\ 2NH_2, 2NH_4Cl \end{cases}$	$Pt_2\begin{cases} Cl_2 \\ 2NH_2, 2(NH_4O, NO_5). \end{cases}$

20) *Bromonitrate* $\begin{cases} a.\ Pt_2, 4NH_3, BrO_2, 3NO_5 \\ b.\ Pt_2, 4NH_3, BrO_2, 2NO_5, HO \\ c.\ Pt_2, 4NH_3, Br_2O_2, 2NO_5. \end{cases}$

Das Salz c wird durch Einwirkung von Brom auf das salpeters. Salz von Reiset erhalten und krystallisirt in flachen citrongelben, in Wasser löslichen Prismen. Versetzt man dieses Salz in kochender Lösung mit einer äquivalenten Menge von salpeters. Silber, so wird die Hälfte des Broms gefällt und aus der erkaltenden Lösung krystallisirt das blafsgelbe, körnige, schwerlösliche Salz b. Das Salz a scheidet sich, wenn die kochende Lösung des Salzes b in

Salpetersäure gegossen wird, als krystallinisches orange-farbiges Pulver ab; es wird durch Wasser zersetzt. 21) *Jodonitrat*, Pt_2, $4NH_3$, J_2O_2, $2NO_5$, durch directe Verbindung von Jod mit dem salpeters. Salz der Reiset'schen Base zu erhalten, krystallisirt in schwarzbraunen Krystallen von der Form des Gros'schen Salzes. Durch salpeters. Silber wird es in der Siedehitze unter Bildung des basisch-salpeters. Salzes [17] zersetzt; metallisches Quecksilber entzieht ihm das Jod, die farblose Lösung scheint alsdann das salpeters. Salz der Reiset'schen Base zu enthalten. Ammoniak fällt aus seiner Lösung ein schmutziggelbes, aus mikroscopischen Octaëdern bestehendes Pulver von der Formel Pt_2, $3NH_3$, NH_4, $ONO_5 + HO$. 22) Löst man das Monochloronitrat oder Monobromonitrat in concentrirter Schwefelsäure und gieſst diese Lösung in Wasser, so erhält man das *chlorosalpeterschwefelsaure Salz*, Pt_2, $4NH_3$, ClO_3, NO_5, $2SO_3 + 2HO$, oder das *bromosalpeterschwefelsaure*, Pt_2, $4NH_3$, BrO_3, NO_5, $2SO_3 + 2HO$. Das erstere ist weiſs, das letztere gelb. 23) *Kohlensaure Salze*. a. Pt_2, $4NH_3$, O_4, NO_5, $3CO_2$ (?), entsteht durch Doppelzersetzung des basisch-salpeters. Salzes [17] mit anderthalb-kohlens. Ammoniak; krystallinisches weiſses Pulver. b) Pt_2, $4NH_3$, Br_2O, $3CO_2 + 4HO$ (?), in gleicher Weise aus dem neutralen bibromsalpeters. Salz; krystallinisches gelbes Pulver. c. Pt_2, $4NH_3$, Cl_2O_2, $2NO_5 + 2(Pt_2$, $4NH_3$, ClO_3, $3CO_2)$, wird durch Zusammengieſsen kochender Lösungen des salpeters. Salzes von Gros und von kohlens. Ammoniak als krystallinischer weiſser Niederschlag erhalten, und liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure, worin es löslich ist, das Salz von Raewsky [19, b] und das Salz von Gros [19, c]. d. Pt_2, $4NH_3$, BrO_3, $3CO_2 + Pt_2$, $4NH_3$, Br_2O_2, $2NO_5$, wird durch tropfenweisen Zusatz von kohlens. Natron zu einer kochenden Lösung des Bromnitrats, bis der Niederschlag bleibend wird, Filtriren und Verdampfen als gelbes krystallinisches Pulver erhalten. e. Pt_2, $4NH_3$, ClO_3, $2CO_2$, $HO + 2HO$, wird durch überschüssiges kohlens.

Ammoniakalische Platinverbindungen.

Ammoniakalische Platinverbindungen.

Natron aus der Lösung des Gros'schen Salzes [19, c] gefällt und ist gut krystallisirbar. 24) *Oxals. Salze* werden durch Doppelzersetzung aus den Chloro- und Bromonitraten und oxals. Ammoniak erhalten; sie sind gelbe oder weifse, in Wasser sehr schwer lösliche krystallinische Pulver. Cleve hat die folgenden dargestellt, von welchen a und c bereits bekannt sind:

a. $Pt_2, 4NH_3, Cl_2O_2, 2C_2O_3$
b. $Pt_2, 4NH_3, Br_2O_2, 2C_2O_3$
c. $Pt_2, 4NH_3, ClO_3, 2C_2O_3, HO$
d. $Pt_2, 4NH_3, BrO_3, 2C_2O_3, HO.$

25) *Reine chroms. Salze* konnte Cleve nicht erhalten. Durch Einwirkung des neutralen oder zweifach-chroms. Kali's auf die entsprechenden salpeters. Salze stellte Er die folgenden Doppelverbindungen dar, welche sämmtlich gelb bis orangeroth und schwer löslich, aber krystallisirbar sind:

Neutrale Salze { a. $Pt_2, 4NH_3, O_4, 2NO_5, 2CrO_3$
b. $Pt_2, 4NH_3, Cl_2O_2, 2CrO_3$

Saure Salze { c. $Pt_2, 4NH_3, O_4, 2NO_5, 4CrO_3$
d. $Pt_2, 4NH_3, ClO_3, 4CrO_3$
e. $Pt_2, 4NH_3, Cl_2O_2, 4CrO_3$
f. $Pt_2, 4NH_3, Br_2O_2, 4CrO_3$

Basisches Salz g. $Pt_2, 4NH_3, ClO_3, 2CrO_3, HO.$

26) Auch *einfache phosphors. Salze* liefsen sich nicht darstellen. Cleve erhielt die folgenden Verbindungen:

Neutrale dreibasische Phosphate { a. $Pt_2, 4NH_3, O_4, NO_5, PO_5 + 2HO$
b. $Pt_2, 4NH_3, ClO_3, PO_5 + 4HO$
c. $Pt_2, 4NH_3, BrO_3, PO_5 + 4HO$

Saures Phosphat d. $Pt_2, 4NH_3, Br_2O_2, 4HO, 2PO_5 + 4HO$

Basisches Pyrophosphat e. $Pt_2, 4NH_3, O_4, HO, NO_5, PO_5 + HO.$

a und e sind aus dem basisch-salpeters. Salz [17] durch gewöhnliches oder pyrophosphors. Natron erhalten; b und c aus dem Chlorür oder salpeters. Salz von Gros durch gewöhnliches phosphors. Natron; sie sind sämmtlich krystallinische schwerlösliche Pulver. d entsteht durch Einwirkung von Brom auf das phosphors. Salz der Reiset'schen Base; es ist ziemlich löslich und krystallisirt leicht in citrongelben flachen Prismen. — Aus allen diesen Thatsachen zieht Cleve den schon oben angeführten Schlufs,

dafs die Gros'sche Base zwei Aeq. Platin enthält und dafs, da sie durch Oxydation aus der ersten Reiset'schen Base entsteht, wie diese sich durch Reduction der Gros'schen Salze bildet, beide dasselbe Radical $Pt_2, 4NH_3$ enthalten müssen. Die Bildung des Jodürs [4] und des Nitrats [17] aus dem Bichloronitrat [19 c] beweist ferner, dafs das Chlor nicht in dem Radical enthalten ist. Dem Verhalten der Gros'schen Base findet Cleve die Constitutionsformel :

$$Pt_2\left\{\begin{matrix} O_2, 2\,HO \\ 2\,NH_2, 2\,(NH_4O, HO) \end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ Pt \end{matrix}\right\} \Theta_2 \\ \left.\begin{matrix} 2\,NH_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2, 2\,H_2\Theta \end{matrix}\right.$$

am besten entsprechend, aus welcher sich sowohl die Nichtfällbarkeit des Chlors durch salpeters. Silber (sofern das Chlor mit dem Platin und nicht mit Ammonium verbunden ist), als die Existenz basischer Salze erklärt.

Palladium. Verbindungen desselben.

H. Croft (1) hat fragmentarische Notizen über einige Palladiumverbindungen mitgetheilt. *Kalium-Palladiumchlorid*, KCl, $PdCl_2$, wird am leichtesten durch Einleiten von Chlor in die concentrirte heifse Lösung des Palladiumchlorürdoppelsalzes dargestellt, aus welcher es fast vollständig gefällt wird. Bei mäfsigem Erhitzen färbt es sich schwarz, wird unter der Abkühlung aber wieder roth. Schwefelcyandoppelsalze des Palladiums lassen sich sowohl mit dem Chlorid als mit dem Chlorür nach dem von Buckton (2) für die Platinverbindungen angewandten Verfahren erhalten. Das *Palladiumsulfocyanid-Kalium* schiefst in grofsen rubinrothen wasserfreien Krystallen an. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schmilzt in hoher Temperatur unter Zersetzung und wird durch Salpetersäure unter Abscheidung einer weifsen schwefelfreien Verbindung oxydirt. Es fällt die Lösungen verschiedener Metallsalze. *Palladiumsulfocyanür-Kalium* krystallisirt in dunkelrothen Nadeln. *Pallad-*

(1) Chem. News XVI, 53; J. pr. Chem. CIV, 64; Zeitschr. Chem. 1867, 671; Bull. soc. chim. [2] IX, 313. — (2) Jahresber. f. 1854, 389.

Palladiumverbindungen.

ammoniumcyanür wird aus der Lösung des Palladammoniumchlorürs durch Blausäure als krystallinisches weifses, in heifsem Wasser lösliches Pulver gefällt; *Palladammoniumsulfür* durch Zusatz von schwachem Schwefelwasserstoffwasser oder verdünntem Schwefelammonium als rother Niederschlag von der Farbe des Schwefelantimons, rasch in schwarzbraunes Palladiumsulfür übergehend. *Palladammoniumsulfocyanür*, NH_3PdCyS, wird durch Einwirkung von Schwefelcyankalium auf Palladammoniumchlorür in röthlichbraunen Nadeln erhalten.

Organische Chemie.

Allgemeines.

M. A. Gaudin (1) machte weitere Mittheilung über die mechanische Structur chemischer Verbindungen, insbesondere über die Stellung und die Rolle des Wasserstoffs in Säuren.

P. J. van Kerckhoff (2) entwickelte die Grundzüge einer Classification der organischen Radicale.

A. Baeyer (3) hat Betrachtungen über Condensationsproducte (in welchen mehrere Molecüle durch Kohlenstoff vereinigt sind) und Polymerieen (in welchen die Bindung mehrerer gleichartiger Molecüle durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff u. a. stattfindet) mitgetheilt und die Constitution einiger solcher Verbindungen erörtert. Die Bildung der Polymerieen entspricht nach Ihm der Aufnahme von Wasser durch die Anhydride, welche die Gruppe $ꞒΘ$ enthalten, oder von Ammoniak durch die Anamide (4),

(1) Compt. rend. LXV, 80; Instit. 1867, 210. — (2) Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, I, 63 (1866). — (3) Ann. Ch. Pharm Suppl. V, 79; Chem. Centr. 1868, 465. — (4) Als Anamide bezeichnet Baeyer Verbindungen, welche aus Amiden durch Austritt von Ammoniak entstehen und den Anhydriden entsprechen :

Orthokohlensäure	$Ꞓ(HΘ)_4$	Kohlenstofftetramid	$Ꞓ(NH_2)_4$
Erstes Anhydrid	$Ꞓ(HΘ)_2Θ$	Erstes Anamid (Guanidin)	$Ꞓ(NH_2)_2NH$
Zweites Anhydrid	$ꞒΘ_2$	Zweites Anamid (Cyanamid)	$Ꞓ(NH)_2$ oder $ꞒN(NH_2)$

welche die Gruppe G(NH) oder GN enthalten, indem gleichartige Gruppen die Rolle des Wassers oder des Ammoniaks spielen.

Oxydation organischer Verbindungen.

Berthelot (1) ist bei dem Studium der oxydirenden Wirkungen der Uebermangansäure zu Resultaten gekommen, welche die von Péan de Saint-Gilles (2) und Truchot (3) erhaltenen erweitern und berichtigen. Nach Berthelot widersteht keine organische Substanz der andauernden Einwirkung dieses Oxydationsmittels und bei allen geht der Kohlenstoff in letzter Instanz wahrscheinlich in Kohlensäure über (Terpentinöl erfuhr diese vollständige Oxydation durch einjährige Behandlung mit sehr saurer, und Aceton mit alkalischer Uebermangansäurelösung). Allein die Leichtigkeit der Einwirkung ist bei den einzelnen Substanzen sehr verschieden und eine gemäfsigte Oxydation liefert, wie die durch Chromsäure, characteristische intermediäre Producte. Von Einflufs auf die Natur dieser letzteren ist aufser der Dauer der Behandlung und der Temperatur auch die Gegenwart von freier Säure oder freiem Alkali, nach Berthelot wesentlich nur insofern diese den ersten Producten Beständigkeit verleihen oder sie zum Zerfallen bringen (vgl. S. 337). Wendet man eine neutrale Lösung von übermangans. Kali an, so wird die Flüssigkeit, die wenigen von Truchot beschriebenen Fälle ausgenommen, durch den Vorgang selbst ebenfalls alkalisch oder sauer, wodurch der weitere Verlauf die von diesen Bedingungen abhängige Richtung erhält. — Berthelot's Versuche beziehen sich zunächst auf Säuren und Kohlenwasserstoffe.

(1) Das auf die Oxydation der Säuren Bezügliche Bull. soc. chim. [2] VIII, 390; Ann. Ch. Pharm. Suppl. VI, 181; Chem. Centr. 1868, 305. — Das auf die Oxydation der Kohlenwasserstoffe (Synthese der Oxalsäurereihe) Bezügliche Compt. rend. LXIV, 35; N. Arch. ph. nat. XXVIII, 366; J. pharm. [4] V, 274; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 95; J. pr. Chem. CI, 278; Zeitschr. Chem. 1867, 109; Phil. Mag. [4] XXXIII, 452; Sill. Am. J. [2] XLV, 249; ausführlicher Bull. soc. chim. [2] VII, 124; Chem. Centr. 1867, 727. — (2) Jahresber. f. 1858, 584. — (3) Jahresber. f. 1866, 282.

Oxydation organischer Verbindungen.

Säuren. *Ameisensäure* wird durch übermangans. Kali sowohl in alkalischer Lösung (in der Kälte langsam) als in saurer in der Siedehitze zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Dieselben Producte liefert *Essigsäure* in der Siedehitze. Auf *neutrale essigs. Salze* wirkt übermangans. Kali in der Kälte kaum ein; in der Wärme bildet sich, besonders bei Gegenwart von freiem Alkali, langsam Oxalsäure. Aus *Buttersäure* entsteht in der alkalischen Lösung in der Siedehitze wenig Bernsteinsäure, nebst Oxalsäure, Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure. *Oxalsäure* wird nicht nur in saurer, sondern auch (wiewohl selbst in der Siedehitze nur langsam) in alkalischer Lösung zu Kohlensäure und Wasser oxydirt; *Bernsteinsäure* in alkalischer Lösung rascher zu Oxalsäure und schliefslich zu Kohlensäure. Berthelot nimmt hiernach an, dafs die einbasischen fetten Säuren zunächst in zweibasische von gleicher Stufe übergehen, welche ihrerseits weiter oxydirt werden und deren Zersetzungs- oder Oxydationsproducte den Vorgang verhüllen. Bei der Essigsäure ist nach Ihm die Oxalsäure, bei der Buttersäure die Bernsteinsäure das normale und wesentliche Product.

Kohlenwasserstoffe. Schüttelt man *Acetylen* mit einer stark alkalischen Lösung von übermangans. Kali, die man unter guter Abkühlung des Gefäfses nach und nach in kleinen Mengen zusetzt, so lange sie entfärbt wird, so enthält die filtrirte Flüssigkeit die Kalisalze der Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Die Oxalsäure betrachtet Berthelot als directes Oxydationsproduct ($C_2H_2 + O_4 = C_2H_2O_4$), die Ameisensäure und Kohlensäure als durch Spaltung aus ihr entstanden. In saurer Lösung bilden sich nur Ameisensäure und Kohlensäure. *Allylen* wird bei gewöhnlicher Temperatur durch die alkalische Uebermangansäurelösung zu Malonsäure oxydirt ($C_3H_4 + O_4 = C_3H_4O_4$). Secundär entstehen aus der Malonsäure Essigsäure und Kohlensäure, aus der Essigsäure Oxalsäure und aus dieser Kohlensäure und Ameisensäure. *Aethylen* liefert bei gleicher

Oxydation organischer Verbindungen.

Behandlung eben so leicht wie Acetylen, wiewohl etwas langsamer Oxalsäure ($C_2H_4 + O_5 = C_2H_2O_4 + H_2O$), ferner Ameisensäure und Kohlensäure. *Propylen* giebt dieselben Producte wie Allylen, aber reichlichere Mengen von Malonsäure; aus *Amylen* scheint Pyroweinsäure, $C_5H_8O_4$, Bernsteinsäure, Malonsäure, Oxalsäure und einige der flüchtigen einbasischen Säuren zu entstehen. Berthelot nimmt an, dafs in allen diesen Fällen die zweibasischen Säuren von derselben Kohlenstoffzahl wie der Kohlenwasserstoff die ersten und normalen Oxydationsproducte sind, aus welchen durch Spaltung und weitere Oxydation die übrigen hervorgehen. Er vermuthet, dafs auch die höheren Glieder der Acetylenreihe nach der allgemeinen Gleichung $C_nH_{2n-2} + 4O = C_nH_{n-2}O_4$, und die höheren Glieder der Aethylenreihe nach der Gleichung $C_nH_{2n} + 5O = C_nH_{2n-2}O_4 + H_2O$ in die entsprechenden zweibasischen Säuren übergehen, und dafs hierdurch *ein Verfahren zur Synthese aller dieser Säuren* gegeben ist. — Die *Hydrüre*, C_nH_{2n+2}, werden durch übermangans. Kali in saurer und in alkalischer Lösung nur schwierig angegriffen. Einige Decigrm. von Hexylhydrür erforderten zur Oxydation eine fast zweimonatliche Behandlung und gaben als Product ein Gemenge fetter Säuren, welches auch Capronsäure zu enthalten schien. Leichter erfolgt die Oxydation der Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-6} und zwar am besten in der angesäuerten Lösung (einige Grm. erfordern mehrtägige Behandlung). *Toluol* liefert Benzoësäure und einen neutralen festen aromatischen Körper, unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Aether und Kohlenwasserstoffen, aber keine Phtalsäure. *Xylol* giebt Toluylsäure und Terephtalsäure

Xylol			Toluylsäure			Xylol			Terephtalsäure	
C_8H_{10}	$+ O_3$	$=$	$C_8H_8O_2$	$+ H_2O$		C_8H_{10}	$+ O_6$	$=$	$C_8H_6O_4$	$+ 2H_2O$;

Benzol bildet Oxalsäure, eine flüchtige fette Säure (Propionsäure?) und eine Spur einer durch essigs. Blei fällbaren Säure. Der wesentliche Vorgang scheint der Gleichung

Oxydation organischer Verbindungen.

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + 7\,O + H_2O = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + CO_2$$

zu entsprechen. *Styrol* wird nach der Gleichung

$$\underset{\text{Styrol}}{C_8H_8} + 5\,O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + CO_2 + H_2O$$

zu Benzoësäure und Kohlensäure oxydirt; Phtalsäure entsteht dabei nicht. Noch leichter als die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe wird *Terpentinöl* angegriffen. 10 Th. des frisch rectificirten Oeles reduciren, mit 500 Th. Wasser geschüttelt in wenigen Stunden 28 Th. übermangans. Kali (dem Verhältnifs $C_{10}H_{16} : O_4$) entsprechend), wenn das letztere allmälig zugesetzt und Temperaturerhöhung vermieden wird; die weitere Oxydation erfolgt dann auch in der Siedehitze nur langsam. Die Producte sind 1) eine Säure, die aus der verdampften wässerigen Lösung durch Mineralsäuren als harziger, in heifsem Wasser leicht löslicher Körper gefällt wird; 2) eine geringe Menge einer neutralen flüchtigen Substanz, die bei der Destillation der wässerigen Mischung in kurzen Nadeln von Camphergeruch sublimirt und nach Berthelot's Vermuthung entweder wirklicher Campher, $C_{10}H_{16}O$, oder mit diesem isomer ist. — Berthelot bespricht noch eingehend den Einflufs, welchen bei Anwendung von reinem übermangans. Kali die Oxydationsproducte auf die Reaction der Flüssigkeit haben; Er geht zuletzt in Erörterungen darüber ein, dafs die energische Wirkung der Uebermangansäure, welche sowohl die des freien Sauerstoffs als wahrscheinlich auch die der Chromsäure übertrifft, aus der grofsen Zersetzungswärme dieser Verbindung erklärt werden kann.

E. Th. Chapman und M. H. Smith (1), welche sich mit demselben Gegenstande beschäftigen, besprechen in einer vorläufigen Notiz einige wesentliche Unterschiede im Verlauf der Oxydation durch übermangans. Kali, je

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 301; Zeitschr. Chem. 1867, 477; Chem. Centr. 1867, 910.

Oxydation organischer Verbindungen.

nachdem diese in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung stattfindet. *Aethylalkohol* liefert mit übermangans. Kali und verdünnter Schwefelsäure Aldehyd und Essigsäure; bei Ausschlufs der Schwefelsäure nur wenig Aldehyd und Essigsäure, dagegen Oxalsäure und andere Körper, in alkalischer Lösung endlich weder Aldehyd noch Essigsäure, sondern entweder Oxalsäure (in der Kälte), oder verschiedene andere Säuren (in der Wärme). Aus *Milchsäure* entstehen mit reinem übermangans. Kali Aldehyd, Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure. Bei Zusatz von Schwefelsäure tritt selbstverständlich keine Oxalsäure auf und in alkalischer Lösung wird weder Aldehyd noch Essigsäure gebildet. — Einfachere und bestimmtere Reactionen erwarten die genannten Chemiker von der Anwendung des mangans. Kali's. Sie machen darauf aufmerksam, dafs manche Substanzen (Citronsäure) durch übermangans. Kali in alkalischer Lösung oxydirt werden, während sie auf mangans. Kali nicht einwirken.

Chapman und Smith (1) haben ferner gezeigt, dafs das im vorjährigen Berichte S. 278 beschriebene Verfahren der beschränkten Oxydation organischer Substanzen nicht blos zur Nachweisung der in denselben enthaltenen Gruppen von Kohlenstoffverbindungen, sondern wegen der Präcision der Reactionen auch zur Bestimmung des Mengenverhältnisses dieser Gruppen geeignet ist. Es genügt hierzu 1) die Menge der gebildeten Kohlensäure, 2) die der entstandenen anderen Säuren oder flüchtigen neutralen Körper und 3) die zur Oxydation erforderliche Menge von Sauerstoff zu ermitteln. Die von Chapman und Smith zu diesem Zweck angewandten Methoden sind die folgenden. 1) Kohlensäure. Man bringt die zu oxydirende Substanz im Gewicht von 0,2 bis 0,5 Grm. in

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 173; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 308; J. pr. Chem. CI, 385; Chem. Centr. 1867, 753; Zeitschr. anal. Chem. VII, 118.

Oxydation organischer Verbindungen.

einen mit einer seitlich am Halse angelötheten Röhre versehenen Kolben, der zunächst mit einem Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat (welcher concentrirte Schwefelsäure zur Absorption der Dämpfe enthält) und sodann mit einem Kaliapparat und Kalirohr verbunden ist. In dem Stopfen des Kolbens ist eine mit Hahn versehene Kugelpipette befestigt, welche die erforderliche Menge der Bichromatlösung (100 Grm. zweifach-chroms. Kali und 125 Grm. concentrirte Schwefelsäure in 1000 CC.; — 150 CC. dieser Lösung genügen) enthält. Wenn das Gewicht der gefüllten Kaliapparate bestimmt ist, läfst man die Chromlösung in den Kolben fliefsen, erwärmt diese nach Verschlufs der Pipette im Wasserbade und regelt unter sorgfältiger Abkühlung des Schwefelsäuregefäfses die Entwickelung der Kohlensäure und die Beendigung des Versuchs wie bei einer Verbrennungsanalyse. Weniger bequem ist es die Kohlensäure aus dem Verlust zu bestimmen. 2) Flüchtige Säuren oder neutrale Verbindungen. Man erhitzt die gewogene Substanz mit 10procentiger Bichromatlösung in einer geschlossenen Röhre etwa $1^1/_2$ Stunden auf 100°, entleert den Inhalt in einen Kolben, behandelt ihn zur Reduction der noch vorhandenen Chromsäure mit Zink, destillirt hierauf unter wiederholtem Wasserzusatz mehreremale zur Trockne, sättigt die vereinigten Destillate mit kohlens. Baryt, verdampft die Lösung und bestimmt das Gewicht der bei 150° getrockneten Barytsalze. Ueber die Natur der Säure giebt die Bestimmung des Baryts und nach dessen Abscheidung die theilweise Sättigung und Destillation Aufschlufs. Neutrale, in Wasser und Salzlösungen unlösliche flüchtige Substanzen können durch Destillation, Auffangen des Destillates in Kalilauge und Sättigen derselben mit Kohlensäure abgeschieden werden. 3) Zur Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs wird die oxydirte Flüssigkeit mit überschüssiger Kalilauge zum Sieden erhitzt, der (auch nach sorgfältigem Auswaschen noch kalihaltige) Niederschlag von Chromoxyd getrocknet, geglüht,

Oxydation organischer Verbindungen.

mit concentrirter Salzsäure und wenig Alkohol gekocht und nun nochmals durch Ammoniak gefällt. Da diese Methode schon wegen der Unsicherheit des Chromäquivalentes keine ganz genauen Resultate giebt, so empfiehlt Chapman in einer späteren Mittheilung (1) eine bekannte Menge von zweifach-chroms. Kali anzuwenden und den nach der Oxydation noch vorhandenen Ueberschufs von Chromsäure zu bestimmen. Man zersetzt von zwei gleichen Antheilen der Bichromatlösung den einen direct mit überschüssiger Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure und ermittelt die Kohlensäure in der angegebenen Weise, indem man die Flüssigkeit zuletzt zum Sieden erhitzt und einige Augenblicke darin unterhält (einige Fragmente von thönernen Pfeifenröhren verhindern das Stofsen). Einen zweiten Antheil der Lösung läfst man auf ein bekanntes Gewicht der organischen Substanz einwirken und behandelt die Mischung dann in derselben Weise mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure (2). Der Unterschied der in den beiden Bestimmungen gefundenen Kohlensäuremengen entspricht dem von der organischen Substanz gebundenen Sauerstoff, welcher sich (da die Bildung von 88 Th. Kohlensäure aus Oxalsäure 16 Th. Sauerstoff erfordert) durch Multiplication mit $^{2}/_{11}$ daraus berechnet. Als Belege für die Brauchbarkeit und die Tragweite der Methode führen wir die folgenden von den genannten Chemikern erhaltenen Resultate an :

1) *Milchsäure* wird durch Chromsäure in der Weise oxydirt, dafs $^{1}/_{3}$ des Kohlenstoffgehaltes in Kohlensäure, $^{2}/_{3}$ aber zuerst in Aldehyd (beim Erhitzen im Wasserbade) und dann in Essigsäure (beim Erhitzen unter Druck) übergehen:

$$C_3H_6O_3 + O_2 = C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O.$$

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 227; Zeitschr. Chem. 1867, 379; Chem. Centr. 1867, 761; Zeitschr. anal. Chem. VII, 125. — (2) Zur Absorption der Kohlensäure beschreibt Chapman in dieser Mittheilung einen etwas modificirten Apparat.

Milchs. Baryt ergab 7,76 und 7,69 pC. Kohlenstoff als Kohlensäure und 80,64 pC. reinen essigs. Baryt.

	Gefunden	Berechnet
C in der Form von Carboxyl ($\mathrm{CHO_2}$)	7,72	7,62
C in der Acetylverbindung	15,21	15,24.

2) *Diäthoxalsäure*, $\mathrm{C_6H_{12}O_3}$, zerfällt nach Chapman und Smith bei der Oxydation zunächst in Kohlensäure und Propion, $\mathrm{C_5H_{10}O}$:

$$\mathrm{C_6H_{12}O_3 + O = CO_2 + C_5H_{10}O + H_2O}.$$

	Gefunden	Berechnet
C in der Form von Carboxyl	9,093	9,091
Propion	65,7	65,15.

3) *Propion* giebt bei der Oxydation im geschlossenen Rohr Propionsäure und Essigsäure :

$$\mathrm{C_5H_{10}O + O_3 = C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2}.$$

	Gefunden	Berechnet	
100 Th. Propion verbrauchten Sauerstoff	57,83 *)	55,8	Th.
und gaben essigs. und propions. Baryt	310,5	312,8	Th.
der Baryumgehalt dieser Mischung betrug	50,94	50,93	pC.

Diäthoxalsäure enthält demnach im Ganzen, in Uebereinstimmung mit der von Frankland und Duppa synthetisch aufgestellten Formel:

	Gefunden	Berechnet
C in der Form von Carboxyl	9,09	9,09 pC.
C in der Propylform	27,29	27,27 „
C in der Aethylform	18,20	18,18 „

*) Aus dem gefällten Chromoxyd berechnet.

Die Bestimmung des zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffs ergab Chapman nach dem zweiten Verfahren noch die folgenden Resultate :

Es verbrauchten I. Buttersäureäther zur Bildung von Buttersäure und Essigsäure; II. Propion zur Bildung von Propionsäure und Essigsäure; III. Diäthoxalsäure zur Bildung von Kohlensäure, Propionsäure und Essigsäure, sämmtlich bei dem Erhitzen im geschlossenen Rohr mit einer 7 pC. zweifach-chroms. Kali enthaltenden schwefels. Lösung, an Sauerstoff :

	I.	II.	III.
Gefunden	27,71	55,90	48,66 pC.
Berechnet	27,58	55,81	48,48 „

Dafs endlich auch die Prüfung gemischter Substanzen auf demselben Wege ausführbar ist, zeigt Chapman durch die Oxydation eines mit Wasser und Alkohol verunreinigten Essigäthers.

Reduction organischer Verbindungen.

Berthelot (1) hat durch umfassende Untersuchungen dargethan, dafs die Jodwasserstoffsäure, deren Anwendung als Reductionsmittel in einzelnen Fällen bereits so wichtige Resultate geliefert hat, auf alle organischen Verbindungen mit Ausnahme der Hydrüre von der Formel C_nH_{2n+2}, bei genügend hoher Temperatur einwirkt und sie unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zerstört. Die Producte der Reaction variiren mit dem Verhältnifs der angewendeten Jodwasserstoffsäure; bei erschöpfender Behandlung treten (neben Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak) nur Hydrüre auf, die in der Zahl der Kohlenstoffatome entweder der angewandten Substanz unmittelbar entsprechen, oder aus dieser durch Spaltung und Addition von Wasserstoff entstanden sind, und deren Zusammensetzung daher über die Constitution der Muttersubstanz immer Aufschlufs giebt. — Berthelot's Verfahren besteht darin, die organische Substanz in einer geschlossenen Röhre 10 Stunden oder länger mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Jodwasserstoff (spec. Gew. 2,0) auf 275 bis 280° zu erhitzen, und zwar 1 Th. (1 Grm.) eines Alkohols oder einer fetten Säure mit 20 bis 30 Th., aromatische Verbindungen (0,5 Grm.) mit ihrem 80- bis 100 fachen Gewicht und im Allgemeinen mit einem um so gröfseren Ueberschufs über die theoretische Menge, je ärmer die organische Verbindung an Wasserstoff ist. Wendet man den Jodwasserstoff in geringerer Menge an, so entstehen intermediäre Verbindungen. Um sämmtliche Producte der Reaction ihrer Menge nach bestimmen zu können, füllt man die (wegen des grofsen an 100 Atmosphären betragen-

(1) In kürzerer Fassung Compt. rend. LXIV, 710, 760, 786, 829 (Bull. soc. chim. [2] VII, 53; Sill. Am. J. [2] XLIII, 386, das auf die Fettkörper Bezügliche im Auszug); J. pharm. [4] V, 424; VI, 24, 259; J. pr. Chem. CIV, 301; Chem. Centr. 1867, 801, 1014; Zeitschr. Chem. 1867, 213, 310. Eine ausführlichere Darlegung dieser Untersuchungen hat Berthelot in Bull. soc. chim. [2] IX, 8, 91, 178, 265 begonnen.

den Druckes sehr stark zu wählende) ausgezogene Glasröhre mit Kohlensäure, giefst die gewogene Substanz und die wässerige Säure ein und schmilzt die Röhre zu, indem man den Hals zu einer kurzen und feinen Spitze auszieht. Nach beendigtem Erhitzen kühlt man das erkaltete Rohr noch in einer Kältemischung ab, um die Dampfspannung der flüssigen Kohlenwasserstoffe zu verringern, bringt es in die Wanne unter eine mit Quecksilber gefüllte Absorptionsröhre und bricht durch einen leichten Stofs an die Wandung derselben die Spitze ab. Die Gase strömen alsdann ruhig aus. Man entfernt die Röhre ohne sie umzukehren, erweitert ihre Oeffnung ein wenig, füllt sie mittelst einer Bürette mit Wasser, um das rückständige Gasvolum zu messen und läfst die aufschwimmenden Kohlenwasserstoffe durch einen feinen Heber abfliefsen; sie werden zur Entfernung einer Spur von Jod mit wässeriger schwefliger Säure geschüttelt und nun rectificirt. Der wässerige Inhalt der Röhre dient dann zur Bestimmung des ausgeschiedenen Jodes. Zur Analyse der Gase entfernt man zunächst die Kohlensäure und den Jodwasserstoff durch eine feuchte Kalikugel, mifst den Rückstand und unterwirft einen Theil desselben der Verbrennung im Eudiometer. Den Rest schüttelt man, nachdem man sich überzeugt hat, dafs Brom und Schwefelsäure nicht darauf einwirken, mit einem gleichen Volum ausgekochten und bei Luftabschlufs erkalteten absoluten Alkohols, mifst die Volume, trennt den Alkokol durch eine Doyère'sche Pipette und entwickelt aus demselben durch Zusatz eines gleichen Volums ausgekochten Wassers den gröfsten Theil des gelösten Gases. Die eudiometrische Analyse und die Prüfung seiner Löslichkeit geben über die Natur desselben Aufschlufs (1). — Die wesentlichen Resultate von Berthelot's Untersuchung sind nun folgende.

(1) 1 Vol. luftfreien absoluten Alkohols löst nach Berthelot:

Reduction organischer Verbindungen.

A. Fettkörper. 1) Die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} gehen schon in der Kälte, rascher bei 100° zunächst in die Jodüre der entsprechenden einatomigen Alkoholradicale und hierauf in die Hydrüre über:

Aethylen, Jodäthyl, Aethylwasserstoff

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J. \qquad C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2.$$

2) Die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-2} verhalten sich ähnlich:

Acetylen, Acetylenjodhydrat

$$C_2H_2 + 2HJ = C_2H_4J_2. \qquad C_2H_4J_2 + 2HJ = C_2H_6 + 2J_2.$$

3) Auch die Chlor-, Brom- und Jodderivate werden selbstverständlich in gleicher Weise umgewandelt:

Allyljodür, Propylwasserstoff, Anderthalb-Chlorkohlenstoff, Aethylwasserstoff

$$C_3H_5J + 3HJ = C_3H_8 + 2J_2. \qquad C_2Cl_6 + 12HJ = C_2H_6 + 6HCl + 6J_2.$$

4) Die Homologe des Sumpfgases bleiben dagegen unverändert und bilden, wenn sie nicht für sich in höherer Temperatur zerfallen, die eigentlichen Endproducte. Bei hinreichendem Ueberschuſs von Jodwasserstoff treten daher durch Chlor, Brom oder Jod absorbirbare Kohlenwasserstoffe niemals auf.

5) Alkohole gehen zunächst in das Jodür und dann in das Hydrür über; Aldehyde verhalten sich wie die Alkohole, in die sie zuerst verwandelt werden. Doch liefern sie neben dem normalen Hydrür noch kleine Mengen niederer Homologen. *Acetaldehyd* bildet Aethylwasserstoff und wenig Sumpfgas; *Aceton* vorwiegend Propylwasserstoff, nebst Aethyl- und Methylwasserstoff.

von Grubengas	Aethylwasserstoff	Propylwasserstoff	Butylwasserstoff
0,5	1,5	6	10 bis 15 Vol. je nach der Temperatur.

Schüttelt man das Gas zweimal mit seinem Volum Alkohol, so enthält der Rückstand weniger als 1 pC. der ursprünglichen Menge von Butylwasserstoff; nach dreimaligem Schütteln mit dem gleichen Volum Alkohol sind $^{199}/_{200}$ des Propylwasserstoffs und nach viermaligem Schütteln $^{39}/_{40}$ des Aethylwasserstoffs gelöst; der Rückstand enthält dann noch etwa $^{1}/_{5}$ des Grubengases.

Reduction organischer Verbindungen.

6) Auch alle einbasischen und mehrbasischen Säuren dieser Gruppe werden unter den angegebenen Bedingungen, soferne sie nicht für sich zerfallen, zu Hydrüren von gleicher Zahl der Kohlenstoffatome reducirt. *Ameisensäure* liefert daher (da Kohlenoxyd ebensowenig als Kohlensäure von Jodwasserstoff angegriffen wird) nur Kohlenoxyd und Wasser. *Essigsäure* bildet Aethylwasserstoff :

$$C_2H_4O_2 + 6\,HJ = C_2H_6 + 2\,H_2O + 3\,J_2,$$

Buttersäure Butylwasserstoff. *Oxalsäure* zerfällt in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. *Bernsteinsäure* giebt Butylwasserstoff :

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} + 12\,HJ = \underset{\text{Butylwasserstoff}}{C_4H_{10}} + 4\,H_2O + 3\,J_2;$$

Tartronsäure, $C_3H_4O_5$, bildet Aethylwasserstoff und Kohlensäure, indem sie zuerst in Malonsäure, $C_3H_4O_4$, übergeht und diese in Essigsäure und Kohlensäure zerfällt.

Wendet man eine zur vollständigen Reduction der zweibasischen Säuren ungenügende Menge von Jodwasserstoff an, so gehen sie nach einer späteren vorläufigen Notiz von Berthelot (1) zu einem grofsen Theil in die einbasische Säure von gleicher Stufe über. *Bernsteinsäure* giebt z. B. Buttersäure in reichlicher Menge : $C_4H_6O_4 + 6\,HJ = C_4H_8O_2 + 2\,H_2O + 3\,J_2$.

7) Zusammengesetzte Aether verhalten sich wie die Componenten, in die sie zunächst durch Aufnahme von Wasser zerfallen. *Ameisensäuremethyläther* giebt z. B. Kohlenoxyd, Wasser und Methylwasserstoff.

B. Aromatische Verbindungen. *Benzol* geht durch 24 stündiges Erhitzen auf 280° mit 80 Th. der wässerigen Säure fast vollständig in Hexylwasserstoff (Siedep. 69°) über; gleichzeitig entsteht durch Spaltung des Benzols Propylwasserstoff in geringer Menge :

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + 8\,HJ = \underset{\text{Hexylwasserstoff}}{C_6H_{14}} + 4\,J_2. \quad C_6H_6 + 10\,HJ = \underset{\text{Propylwasserstoff}}{2\,C_3H_8} + 5\,J_2.$$

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 455; Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 376.

Reduction organischer Verbindungen.

Mit 15 bis 20 Th. der Säure zerfällt es in Kohle und Propylwasserstoff :

$$2\,C_6H_6 + 6\,HJ = 2\,C_3H_8 + 6\,C + H_2 + 3\,J_2.$$

Mit 30 bis 40 Th. der Säure scheint sich neben Hexylwasserstoff zuerst auch Hexylen, C_6H_{12}, zu bilden, welches sich in schwerflüchtige Condensationsproducte umsetzt. — Die gechlorten Derivate des Benzols werden zuerst in Benzol zurückverwandelt und verhalten sich daher gegen überschüssige Säure wie dieses.

Phenol wird durch ungenügende Mengen von Säure (10 Th.) theilweise zu Benzol reducirt, theilweise unter Abscheidung von Kohle in Propylwasserstoff verwandelt; mit überschüssiger Säure giebt es dieselben Producte wie Benzol.

Toluol geht durch Erhitzen mit 80 Th. Säure vollständig in Heptylwasserstoff über, unter gleichzeitiger reichlicher Zersetzung von Jodwasserstoff; mit 20 Th. Säure erhitzt bildet es Propylwasserstoff und Kohle :

$$C_7H_8 + 2HJ = C_3H_8 + 4C + H_2 + J_2.$$

Benzoësäure liefert mit 80 Th. Säure Heptylwasserstoff als normales Product und in Folge der Spaltung der Benzoësäure in Benzol und Kohlensäure Hexylwasserstoff. Mit 20 Th. Säure entsteht Toluol :

$$C_7H_6O_2 + 6\,HJ = C_7H_8 + 2\,H_2O + 3\,J_2$$

und in geringer Menge auch Benzol und Kohlensäure.

Benzoylwasserstoff giebt mit 20 Th. Säure als normales Product Toluol, neben kleinen Mengen von Benzol und Xylol und vielleicht höheren Homologen. *Cumol*, C_9H_{12}, wird durch 80 Th. Säure in Nonylwasserstoff, C_9H_{20}, verwandelt, unter reichlicher Zersetzung des Jodwasserstoffs (auf 1 Mol. Cumol wurden $7^1/_2$ Mol. Jod abgeschieden). Mit 20 Th. Säure bildet sich Kohle und Propylwasserstoff :

$$C_9H_{12} + 6\,HJ = 2\,C_3H_8 + 3\,C + H_2 + 3\,J_2.$$

Cymol, $C_{10}H_{14}$, geht durch überschüssige Säure in Decylwasserstoff, $C_{10}H_{22}$, über; *Xylol*, C_8H_{10}, wahrscheinlich in

Reduction organischer Verbindungen.

Octylwasserstoff (das Product wurde nicht genauer untersucht).

C. Stickstoffhaltige Verbindungen liefern mit überschüssigem Jodwasserstoff erhitzt als wesentliche Producte Ammoniak und gesättigte Kohlenwasserstoffe. *Methylamin*, CH_5N, bildet Ammoniak und Methylwasserstoff; *Aethylamin*, C_2H_7N, bildet Ammoniak und Aethylwasserstoff; *Anilin*, C_6H_7N, mit 20 Th. Säure : Ammoniak und Benzol; *Toluidin*, C_7H_9N, mit 80 Th. Säure : Ammoniak und Heptylwasserstoff :

$$C_7H_9N + 12HJ = C_7H_{16} + NH_3 + H_2 + 6J_2;$$

gleichzeitig wird ein grofser Theil des überschüssigen Jodwasserstoffs zersetzt.

Das isomere *Methylanilin*, $C_6H_6(CH_3)N$, giebt unter denselben Bedingungen neben Ammoniak Methylwasserstoff und Hexylwasserstoff; *Aethylanilin*, $C_6H_6(C_2H_5)N$, Aethylwasserstoff und Hexylwasserstoff; *Amylanilin*, $C_6H_6(C_5H_{11})N$, Amylwasserstoff und Hexylwasserstoff. Amide und Nitrile gehen durch Aufnahme von Wasser zuerst in die entsprechenden Ammoniaksalze über, worauf die Säure weiter verwandelt wird.

Cyan giebt mit wässeriger Säure als Hauptproducte Ammoniak und Aethylwasserstoff ($[CN]_2 + 6H_2 = C_2H_6 + 2NH_3$) nebst Oxalsäure und deren Zersetzungsproducten. Mit dem 12 fachen Volum gasförmigen Jodwasserstoffs während einer Stunde der Dunkelrothglühhitze ausgesetzt (1), wurde das Cyan in Stickstoff und Kohlenstoff zerlegt, welcher letztere sich in graphitischen Schuppen ablagerte (2). *Blausäure* (Cyankalium) bildet beim Er-

(1) Um die Gase bei Ausschlufs von Wasser und Quecksilber zu mischen, wurde eine dünnwandige, mit Cyan durch Verdrängung gefüllte und zugeschmolzene Glasröhre in ein weiteres starkes Glasrohr gebracht, welches ebenfalls durch Verdrängung mit Jodwasserstoff gefüllt und zugeschmolzen wurde. Die innere Röhre konnte dann zertrümmert werden. — (2) Beim Erhitzen mit Jod werden die organischen Substanzen nach

Reduction organischer Verbindungen.

hitzen mit wässeriger Säure Kohlenoxyd, Wasser und Ammoniak (aus dem zuerst gebildeten ameisens. Ammoniak). Erhitzt man trockenes Quecksilbercyanid mit gasförmigem Jodwasserstoff zur Dunkelrothgluth, so entsteht unter Abscheidung von wenig graphitischer Kohle Ammoniak und Methylwasserstoff, nach der Gleichung $\text{ЄNH} + 3H_2 = \text{Є}H_4 + NH_3$. Methylwasserstoff kann demnach synthetisch aus wasserfreier Blausäure erhalten werden.

Sublimirtes *Indigblau*, $\text{Є}_8H_5N\Theta$, wird durch das 80fache Gewicht der wässerigen Säure vollständig zersetzt und liefert als normales Product Octylwasserstoff, Є_8H_{18}, in gröfserer Menge aber Methyl- und Heptylwasserstoff (als Spaltungsproducte), nebst wenig eines schwarzen klebrigen Körpers. Unter ganz ähnlichen Erscheinungen wird auch *Eiweifs* zerlegt; unter den zahlreichen Producten findet sich Schwefelwasserstoff.

D. Die complexen Kohlenwasserstoffe, d. h. diejenigen, welche aus einem primären nicht durch Eintritt von Methyl, sondern von Aethyl oder anderen an der Stelle von Wasserstoff entstanden sind, zerfallen bei der Sättigung mit Wasserstoff theilweise in mehrere Gruppen. *Allyl*, Є_6H_{10}, liefert mit 20 Th. der gesättigten wässerigen Jodwasserstoffsäure neben wenig Propylwasserstoff als Hauptproduct eine zwischen 60 und 65° siedende, mit Hexylwasserstoff wahrscheinlich nur isomere Verbindung Є_6H_{14}, welche Berthelot als Dipropylhydrür $\text{Є}_3H_6(\text{Є}_3H_8)$ betrachtet, nach der Gleichung :

Allyl

$$\text{Є}_3H_4(\text{Є}_3H_6) + 4HJ = \text{Є}_3H_6(\text{Є}_3H_8) + 2J_2.$$

Diphenyl, $\text{Є}_{12}H_{10}$, bildet mit 80 Th. der Säure fast nur Hexylwasserstoff; mit 20 Th. Säure einerseits (zu $^2/_3$) Benzol, andererseits (zu $^1/_3$) Propylwasserstoff und Kohle :

Berthelot leicht und in viel niedrigerer Temperatur als beim Erhitzen für sich zersetzt.

Diphenyl	Benzol	Diphenyl	Propylwasserstoff

$\Theta_6H_4(\Theta_6H_5) + 2\,HJ = 2\,\Theta_6H_6 + J_2.\quad \Theta_6H_4(\Theta_6H_5) = 9\,\Theta + \Theta_3H_8 + H_2.$

Reduction organischer Verbindungen.

Styrol, $\Theta_8H_8 = \Theta_6H_4(\Theta_2H_4)$, liefert mit 80 Th. Säure behandelt als Hauptproduct den mit Octylwasserstoff isomeren Aethylhexylenwasserstoff $\Theta_6H_{12}(\Theta_2H_6)$ vom Siedepunkt 115 bis 120°, neben wenig Aethyl- und Hexylwasserstoff :

$\Theta_8H_8 + 10\,HJ = \Theta_8H_{18} + 5\,J_2.\quad \Theta_8H_8 + 12\,HJ = \Theta_6H_{14} + \Theta_2H_6 + 6\,J_2.$

Mit 20 Th. der Säure geht es zum gröfsten Theil in Styrolwasserstoff, Θ_8H_{10} (Aethylphenyl?) über; Benzol, Aethylwasserstoff und ein schwerflüchtiger harziger Kohlenwasserstoff treten als Nebenproducte auf :

$$\Theta_8H_8 + 4\,HJ = \Theta_6H_6 + \Theta_2H_6 + 4\,J.$$

Aethylphenyl, $\Theta_8H_{10} = \Theta_6H_4(\Theta_2H_6)$ und *gebromtes Aethylphenyl* geben mit 80 Th. Jodwasserstoff Octylhydrür oder den isomeren Aethylhexylenwasserstoff, Θ_8H_{18}, neben geringen Mengen von Aethylwasserstoff und Hexylwasserstoff.

Naphtalin, $\Theta_{10}H_8$, kann die folgenden Verbindungen liefern :

Erstes Hydrür	$\Theta_{10}H_{10}$	Aethylphenyl und Aethylwasserstoff $\Theta_8H_{10} + \Theta_2H_6$
Zweites Hydrür	$\Theta_{10}H_{12}$	Aethylhexylenwasserstoff und Aethylwasserstoff $\Theta_8H_{18} + \Theta_2H_6$
Diäthylphenylen	$\Theta_{10}H_{14}$	Benzol und Aethylwasserstoff $\Theta_6H_6 + \Theta_2H_6$
Diäthylhexylenwasserstoff	$\Theta_{10}H_{22}$	Hexylwasserstoff und Aethylwasserstoff $\Theta_6H_{14} + 2\,\Theta_2H_6$.
(Vgl. bei Naphtalin).		

Anthracen, $\Theta_{14}H_{10}$, bildet a) mit 80 Th. Säure als Hauptproduct Tetradecylwasserstoff, $\Theta_{14}H_{30}$, neben Heptylwasserstoff, Hexyl- und Aethylwasserstoff und einem über 360° siedenden Hydrür, vielleicht $\Theta_{28}H_{58}$. b) Mit 20 Th. Säure vorwiegend Toluol, wenig Benzol und Aethylwasserstoff und geringe Mengen eines flüssigen, unter 260° siedenden Kohlenwasserstoffs, vielleicht Anthracenhydrür, $\Theta_{14}H_{12}$.

E. Von den an diese Kohlenwasserstoffe sich anschliefsenden Sauerstoffverbindungen geht *Alizarin* bei der Behandlung mit 20 Th. Säure in eine kohlige Masse über; durch 100 Th. Säure wird es allmälig vollständig in Hy-

Reduction organischer Verbindungen.

drüre verwandelt, von welchen Hexadecylhydrür, $C_{16}H_{34}$ (Siedep. 270 bis 280°), ferner ein über 360° siedendes Hydrür, und in geringerer Menge auch Hexyl- und Aethylwasserstoff nachgewiesen wurden. Berthelot erklärt die Bildung dieser Verbindungen durch die Annahme, dafs das Molecül des Alizarins sich zuerst polymerisire und dann nach der Aufnahme von Wasserstoff spalte.

Phtalsäure, $C_8H_6O_4$, bildet mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure Heptylwasserstoff C_7H_{16} (Siedep. 91 bis 93°) und in geringer Menge Octylwasserstoff C_8H_{18} (Siedep. zwischen 110 und 120°) nach den Gleichungen:

Phtalsäure

$$C_8H_6O_4 + 14HJ = C_7H_{16} + CO_2 + 2H_2O + 7J_2$$

$$C_8H_6O_4 + 20HJ = C_8H_{18} + 4H_2O + 10J_2.$$

Die isomere *Terephtalsäure* bildet bei gleicher Behandlung Heptylhydrür als einziges Product.

F. Die polymeren Kohlenwasserstoffe, welche Berthelot nur kurz bespricht, gehen bei der Behandlung mit überschüssiger Säure zum Theil in gesättigte Kohlenwasserstoffe von gleicher Zahl der Kohlenstoffatome über, zum Theil zerfallen sie unter Aufnahme von Wasserstoff. Berthelot untersuchte *Polyäthylen* (Weinöl), $C_{16}H_{32}$, gegen 280° siedend. Es bildet die Hydrüre $C_{16}H_{34}$, $C_{12}H_{26}$, C_6H_{14} und C_2H_6. Aehnliche Resultate geben die *Polypropylene* und *Polyamylene*.

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, giebt Rutylwasserstoff $C_{20}H_{22}$ und Amylwasserstoff C_5H_{12}. Mit 20 Th. Säure entsteht zuerst ein Hydrür $C_{10}H_{18}$, zuletzt niedere Homologe des Sumpfgases und Xylol, C_8H_{10}.

G. Kohlenstoffreiche Materien.

Bitumen (aus Benzol durch Erhitzen entstehender schwarzer fester Kohlenwasserstoff) (1) wird beim Erhitzen mit 100 Th. Säure zum gröfsten Theil in Hexylwasser-

(1) Jahresber. f. 1866, 542.

stoff und einen öligen schwerflüchtigen Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{38}$ oder $C_{24}H_{50}$, verwandelt.

Reduction organischer Verbindungen.

Ulmin, *Holz* und *Holzkohle* gehen mehr oder weniger vollständig in Homologe des Sumpfgases über, unter welchen $C_{12}H_{26}$, C_6H_{14} und ein öliger, nur in der Rothglühhitze flüchtiger Körper ($C_{24}H_{50}$?) vorwiegen. *Steinkohle* wird durch 100 Th. Säure etwa zu 60 pC. angegriffen und in ähnliche Kohlenwasserstoffe verwandelt; der Rückstand hat die Beschaffenheit eines Harzes. *Graphit* und die *im Chlorstrom geglühte Holzkohle* werden von Jodwasserstoff nicht verändert. Die in der Weifsglühhitze mit Chlor behandelte Holzkohle (die als reiner Kohlenstoff betrachtet werden kann) löst sich aber bei 80° langsam in concentrirter Salpetersäure zu einer braunen extractiven Materie, welche sich gegen Jodwasserstoff ähnlich wie Holz verhält. Berthelot sieht hierin einen Fingerzeig für die Erklärung der Bildungsweise der Petrole. — Die Leichtigkeit, mit welcher Jodwasserstoff seinen Wasserstoff auf organische Substanzen überträgt, erklärt Berthelot durch thermochemische Betrachtungen (1). Bei der Bildung eines Molecüls Jodwasserstoff aus Joddampf und Wasserstoff werden ungefähr 1400 Wärmeeinheiten entwickelt, bei der Bildung eines Molecüls Bromwasserstoff dagegen 13200 und bei der des Chlorwasserstoffs 23800. Die freiwillige Zersetzung des Jodwasserstoffs beginnt daher auch schon bei der Temperatur der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche, und geringe Aenderungen im Zustande der vorhandenen Substanzen können durch Wärmeentwickelung den Anstofs zu weiterer Zersetzung liefern.

(1) Ausführlicher Bull. soc. chim. [2] IX, 104.

Cyanverbindungen. Cyan.

de Romilly (1) hat nachstehende Beobachtungen über Cyanbildung mitgetheilt, welche sich den früheren Angaben von Langlois (2) anschliefsen. Bringt man die Flamme von durch ammoniakhaltiges Wasser geleitetem Leuchtgas mit Kalilauge oder Kalkmilch in Berührung, so enthalten letztere schon nach wenig Minuten Cyanmetall. Richtet man die Flamme auf Kalilauge, in welcher feinzertheiltes Eisen suspendirt ist, so bildet sich Ferro- und Ferridcyankalium. Zur Bildung des Cyans ist indessen der Contact der Flamme mit der Lösung der Base nicht erforderlich, denn wenn man die Verbrennungsproducte der in einer langen Röhre brennenden Flamme durch Kalilauge oder Kalkmilch leitet, so findet sich darin nach kurzer Zeit ebenfalls reichlich Cyanmetall; mit Wasser entsteht Cyanammonium. Mit einer nicht leuchtenden Flamme bildet sich nur in dem Fall etwas Cyan, wenn durch rasche Abkühlung der Flamme mittelst der Lauge die Verbrennung zu einer unvollständigen wird. Wie das Leuchtgas verhalten sich unter denselben Bedingungen auch andere Kohlenwasserstoffe und fette Oele. — Romilly nimmt hiernach an, dafs sich bei der Verbrennung eines Gemenges von Ammoniak und Leuchtgas in der Flamme selbst, wenn sie rufst, Cyanammonium erzeuge. — Langlois (3) bemerkt hierzu, dafs auch Er die Bildung des Cyanammoniums mittelst feuchtem Ammoniak beobachtet habe, dafs es aber zur Erzeugung von krystallisirtem Cyanammonium nothwendig sei, das Ammoniak zu trocknen.

Blausäure.

Nach Versuchen von A. Peltz (4) enthält das Destillat der Blätter und der Rinde junger Zweige von *Prunus Padus* etwas mehr Blausäure, als das über die frischen Blüthen abgezogene Wasser.

(1) Compt. rend. LXV, 865; J. pharm. [5] VII, 183; Zeitschr. Chem. 1868, 220; J. pr. Chem. CIII, 382; Chem. Centr. 1868, 415; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 407. — (2) Berzelius' Jahresber. XXII, 84, und dieser Jahresber. f. 1858, 231. — (3) Compt. rend. LXV, 964; J. pharm. [5] VII, 186. — (4) Russische Zeitschr. Pharm. VI, 519.

Blausäure.

Von einer Beobachtung ausgehend, wonach bei der Behandlung von Ferridcyankalium mit Salzsäure nicht reine Ferridcyanwasserstoffsäure, sondern eine kaliumhaltige Verbindung, vielleicht $Fe_2Cy_6KH_2$, erhalten wurde, glaubt Reindel (1) annehmen zu können, dafs auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Ferrocyankalium eine analoge kaliumhaltige Ferrocyanwasserstoffsäure zuerst sich bilde. Für die Bildung der Blausäure giebt Er demnach die Gleichungen :

$$Fe_2Cy_6K_4 + 3SH_2\Theta_4 = FeCy_6KH_3 + 3SHK\Theta_4.$$
$$2Fe_2Cy_6KH_3 = Fe_2Cy_6K_2Fe_2 + 6HCy.$$

A. Gautier (2) hat jetzt auch die bis jetzt nicht bekannt gewesene Verbindung der Blausäure mit Salzsäure dargestellt. Wasserfreie, auf — 10° abgekühlte Blausäure absorbirt ziemlich viel trockenes salzs. Gas, ohne jedoch unmittelbar eine bestimmte Verbindung damit zu bilden. Erwärmt man jedoch das Product in einem gut verschlossenen Kolben auf 35 bis 40° und läfst dann wieder erkalten, so erhitzt sich die Flüssigkeit plötzlich, indem sich *salzs. Blausäure*, ϾNH, ClH, als weifse krystallinische Masse abscheidet. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt um so leichter, je frischer die Blausäure dargestellt ist; in Dampfform scheinen beide Körper nicht auf einander einzuwirken. Die Verbindung wird, um sie rein zu erhalten, zuerst in dem offenen Kolben auf 40 bis 50° erwärmt, dann rasch an trockener Luft zerrieben und einige Minuten im leeren Raum derselben Temperatur ausgesetzt. Sie ist ein weifser krystallinischer Körper, geruchlos, salzig und sauer schmeckend, in Wasser, wasserfreiem Alkohol und Eisessig löslich, aber in jedem dieser Lösungsmittel sich rasch verändernd. Die ganz frisch bereitete wässerige Lösung

(1) J. pr. Chem. CII, 207; Zeitschr. Chem. 1868, 315. — (2) Compt. rend. LXV, 410; Bull. soc. chim. [2] VIII, 284; J. pharm. [4] VII, 122; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 118; Zeitschr. Chem. 1867, 657; Chem. Centr. 1868, 178.

Blausäure.

der unter sorgfältigem Ausschlufs von feuchter Luft dargestellten Verbindung verhält sich gegen Reagenspapiere neutral. Sie ist ganz unlöslich in Aether und sehr hygroscopisch; beim Erhitzen schmilzt sie theilweise und verflüchtigt sich ähnlich wie Salmiak, indem ein Theil unter Bildung von Producten zersetzt wird, welche nach Cyan und Salzsäure riechen. Im trockenen leeren Raum spaltet sie sich allmälig unter Verflüchtigung. Beim Auflösen in Wasser zerfällt sie sofort unter Wärmeentwickelung in Salmiak und Ameisensäure, aber gleichzeitig bildet sich auch etwas Salzsäure und Blausäure. Schwefelsäurehydrat entwickelt damit lediglich salzs. Gas, indem ein syrupartiger Körper entsteht, der sich der ursprünglichen salzs. Blausäure ähnlich verhält. In Eisessig löst sich die salzs. Blausäure anfänglich unter Temperaturerniedrigung, bei 50 bis 60° tritt jedoch eine lebhafte Reaction ein, indem unter Entwickelung von Salzsäure wahrscheinlich essigs. Blausäure entsteht, die aber nicht von der überschüssigen Essigsäure getrennt werden kann, da sie beim Erhitzen auf 150 bis 200° unter Bildung von Kohlenoxyd, Formamid und Acetamid zerfällt:

Essigs. Blausäure — Formamid — Acetamid — Diacetamid

$$3\,N\begin{cases}CH\\C_2H_3O\\OH\end{cases} = N\begin{cases}CHO\\H_2\end{cases} + N\begin{cases}C_2H_3O\\H_2\end{cases} + N\begin{cases}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{cases} + 2\,CO.$$

Chlor und Brom wirken in der Wärme auf salzs. Blausäure substituirend ein, indem neben Chlor- und Bromwasserstoff Körper entstehen, welche den von Engler (vgl. S. 358) beschriebenen Verbindungen des Propionitrils analog sind. Trockenes Ammoniak bildet damit Salmiak und Cyanammonium; salzs. Propionitril giebt unter denselben Bedingungen Salmiak und Cyanäthyl, welches letztere mit Ammoniak sich nicht verbindet. Kali giebt mit salzs. Blausäure ameisens. Kali, Chlorkalium und Ammoniak, aber kein Cyankalium; in der alkoholischen Lösung entsteht durch Platinchlorid ein (auch Platinsalmiak enthaltender) Nieder-

Blausäure.

schlag. — Schwefelsäurehydrat mischt sich in der Kälte leicht mit wasserfreier Blausäure, aber schon nach einigen Tagen verharzt sich das Gemisch unter Bräunung und Bildung von Kohlensäure und schwefliger Säure. Essigsäurehydrat wirkt in der Kälte, selbst nach mehrmonatlichem Stehen, nicht auf wasserfreie Blausäure ein; bei 200° bildet sich dagegen Acetamid und Kohlenoxyd.

Eine weitere Mittheilung Gautier's (1) betrifft eine neue von der Blausäure sich ableitende Base. In einer Lösung von salzs. Blausäure in nicht zu viel absolutem Alkohol tritt nach kurzer Zeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine so heftige Reaction ein, dafs bei geschlossenem Gefäfs eine Explosion erfolgen kann. Um diese zu vermeiden setzt man einen Ueberschufs von abgekühltem Alkohol zu und läfst die Mischung im zugeschmolzenen Kolben sich nach und nach erwärmen. Etwas Salmiak, der sich in Folge von etwas vorhandenem Wasser abscheidet, zeigt den Beginn der Reaction an, die durch Erhitzen auf 100° beendigt wird. Destillirt man nun die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit, so geht unterhalb 20° Chloräthyl, dann bei 55° ameisens. Aethyl über und nach dem Verjagen des Alkohols bleibt ein fester Rückstand, der nach der Entfernung von etwas Salmiak durch absoluten Alkohol im leeren Raum körnige Krystalle von der Formel CH_5N_2Cl liefert, und deren Bildung durch nachstehende Gleichung ausgedrückt wird:

Salzs. Blausäure		Alkohol		Neues salzs. Salz		Chloräthyl	Ameisens. Aethyl

$$2\,N\left\{\begin{matrix}CH\\H\\Cl\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = CH_5N_2Cl + C_2H_5Cl + \left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Die neue Verbindung ist sehr hygroscopisch, löslich in absolutem Alkohol und sehr leicht löslich in Wasser; sie schmilzt gegen 81°, wird aber bei wiederholtem Schmelzen

(1) Compt. rend. LXV, 472; Zeitschr. Chem. 1867, 659.

Blausäure. klebrig, und zerfällt bei 100° nach und nach, indem nur Salmiak zurückbleibt. Bei 200° wird die Verbindung braun und es bildet sich neben anderen Körpern Methylamin und Salmiak. Die wässerige Lösung ist neutral, wird aber an der Luft nach und nach sauer. Mit Kali zerfällt die Verbindung in Ammoniak und Ameisensäure, ohne dafs sich eine Spur Cyankalium bildet. Andere Salze der Base lassen sich aus dem Chlorür durch Wechselzersetzung mit löslichen Silbersalzen erhalten; sie sind meist zerfliefslich, schwierig krystallisirbar und zersetzen sich in der Wärme wie das salzs. Salz. Das in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aetheralkohol lösliche Platinsalz, $\mathrm{CH_5N_2Cl, PtCl_2}$, krystallisirt in orangerothen Octaëdern und Tetraëdern. Das Chlorür, $\mathrm{CH_5N_2Cl} = \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH}\\ \mathrm{NH_4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$, ist das erste Glied einer homologen Reihe, zu welcher als zweites Glied das von Strecker beschriebene salzs. Acediamin gehört.

Cyanwasserstoff-Aldehyd. Mischt man nach M. Simpson und A. Gautier (1) 1 Mol. gut entwässerten gewöhnlichen Aldehyds mit 1 Mol. wasserfreier Blausäure, so zeigt sich keine Einwirkung und auch durch Erhitzen auf 100° läfst sich die Vereinigung nicht beschleunigen. Läfst man aber die Mischung 10 bis 12 Tage bei 20 oder 30° stehen, so erfolgt allmälig die Vereinigung, obwohl die Flüssigkeit farblos und durchsichtig bleibt. Bei der Destillation geht sie nun fast vollständig zwischen 174 und 185° über. Wird die bei 182 bis 184° (dem constanteren Siedepunkt) siedende Flüssigkeit von Neuem destillirt, so geht ein grofser Theil bei 40 bis 60° über, sofern sich durch langsame Verdampfung des bei 183° siedenden Körpers wieder ein Gemisch von Aldehyd und Blausäure erzeugt hat. Ueberläfst man die so zer-

(1) Compt. rend. LXV, 414; Bull. soc. chim. [2] VIII, 277; J. pharm. [4] VII, 121; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 254; Zeitschr. Chem. 1867, 660; J. pr. Chem. CIII, 61; Chem. News XVI, 224; Laborat. I, 447.

fallene Flüssigkeit abermals sich selbst, so destillirt sie nach einigen Tagen wieder gegen 183°. Die Zusammensetzung des bei 180 bis 184° siedenden Körpers entspricht der Formel des *Cyanwasserstoff-Aldehyds*, $\text{ЄNH}, \text{Є}_2\text{H}_4\Theta$. Es ist eine farblose, ölartige, schwach nach ihren Bestandtheilen riechende, bitter und scharf schmeckende Flüssigkeit; sie wird bei — 21° dick und syrupartig, ohne zu krystallisiren und läfst sich ziemlich lange ohne wesentliche Veränderung auf 150° erhitzen; gegen 180° zeigt sich aber entschiedene Neigung zu zerfallen, so dafs man rasch destilliren mufs, um die Zersetzung eines beträchtlichen Theils zu verhüten. Sie löst sich in Wasser und absolutem Alkohol nach allen Verhältnissen, bleibt an der Luft unveränderlich und zerfällt auch nicht beim 3- bis 4 stündigen Erhitzen mit Wasser auf 150°. Mit Aetzkali entsteht zuerst Blausäure und Aldehyd, dann Ammoniak und Aldehydharz. Ammoniak wird bei — 10° in ziemlich reichlicher Menge von dem Cyanwasserstoff-Aldehyd gelöst und schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt eine Einwirkung. Erhitzt man die bei — 10° gesättigte Flüssigkeit in verschlossenem Rohr auf 100°, so verschwindet eine gröfsere Menge von Ammoniak und beim Verdampfen bleibt dann ein gelblicher, syrupartiger, in Wasser und Aether löslicher, alkalisch reagirender Rückstand, der mit Salzsäure eine krystallinische, noch näher zu untersuchende Verbindung bildet. Concentrirte Salzsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft auf den Cyanwasserstoff-Aldehyd ein; bei 0° lassen sich beide Körper leicht mischen, nach und nach erstarrt aber die Mischung zu einer krystallinischen Masse, welche aus Milchsäure und Salmiak besteht:

Cyanwasserstoff-Aldehyd — Milchsäure — Salmiak

$$\underbrace{\text{ЄNH}, \text{Є}_2\text{H}_4\Theta}_{\text{Cyanwasserstoff-Aldehyd}} + \text{HCl} + 2\,\text{H}_2\Theta = \underbrace{\text{Є}_3\text{H}_6\Theta_3}_{\text{Milchsäure}} + \underbrace{\text{NH}_4\text{Cl}}_{\text{Salmiak}}$$

Die sich bildende Milchsäure ist, wie aus der Krystallform des Zinksalzes und seiner Unlöslichkeit in Alkohol sich ergiebt, Gährungsmilchsäure, wie diefs indessen schon von

Cyanwasserstoff-Aldehyd.

Wislicenus (1) nachgewiesen ist. — Der Cyanwasserstoff-Aldehyd ist, nach dem Verhalten gegen Kali und Salzsäure, mit dem Monocyanhydrin des Glycols nur isomer, nicht identisch. Seine Dampfdichte liefs sich nicht ermitteln, da oberhalb 200° Verharzung eintritt.

Nitrile. C. Engler (2) hat Seine Versuche (3) über die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile fortgesetzt. Es hat sich dabei ergeben, dafs die als Acetonitrilbromür, $N\Theta_2H_3Br_2$, beschriebene Verbindung nach ihrem Verhalten (da durch salpeters. Silber aus ihrer alkoholischen Lösung nur etwa die Hälfte des Broms gefällt wird) als *bromwasserstoffs. Bromacetonitril*, $N\Theta_2H_2Br$, HBr, zu betrachten ist, und dafs Propionitril und Butyronitril sich gegen Brom wie das Acetonitril verhalten. Wendet man zur Darstellung dieser Bromverbindungen Nitrile an, welche durch Destillation der ätherschwefels. Salze mit Cyankalium dargestellt wurden, so erfolgt die Reaction (wahrscheinlich in Folge spurweiser Verunreinigung) viel leichter als mit den aus den Amiden durch Phosphorsäure erhaltenen; das Endproduct ist aber in beiden Fällen dasselbe. *Bromwasserstoffs. Brompropionitril*, $N\Theta_3H_4Br$, HBr, wird erhalten, indem man 10 Th. Propionitril mit 1 Th. Brom in geschlossenen Röhren im Wasserbade bis zum Verschwinden der Bromdämpfe erhitzt und dem Product allmälig noch Brom, im Ganzen 1 Mol. auf 1 Mol. Propionitril zusetzt, worauf die Verbindung gewöhnlich ohne weiteres Erwärmen erfolgt. Das krystallinische Product wird von der Mutterlauge durch Abpressen getrennt und kann durch Sublimation gereinigt werden. Es schmilzt bei 64° und beginnt bei 72° unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von Bromwasserstoff in sternförmig gruppirten Krystallkrusten zu sublimiren. *Bromwasser-*

(1) Jahresber. f. 1863, 372. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 65; Zeitschr. Chem. 1867, 20; J. pr. Chem. CII, 355; Chem. Centr. 1867, 550; Bull. soc. chim. [2] IX, 71; J. pharm. [4] VII, 339. — (3) Jahresber. f. 1864, 324; f. 1865, 310, 317, 338.

stoffs. Brombutyronitril, $N\mathrm{C}_4H_6Br$, HBr, wird aus Butyronitril in gleicher Weise und mit ganz ähnlichen Eigenschaften erhalten. Alle diese Verbindungen sind sehr zerfliefslich und werden durch Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff, Bromammonium und krystallisirbaren Di-Monobromamiden zerlegt. Der aus dem bromwasserstoffs. Bromacetonitril entstehende, früher mit der Formel $N_2\mathrm{C}_6H_7Br\mathrm{O}_2$ erwähnte Körper ist *Di-Monobromacetamid*, $N(\mathrm{C}_2H_2Br\mathrm{O})_2H$. Zur Darstellung des *Di-Monobrompropionamids*, $N(\mathrm{C}_3H_4Br\mathrm{O})_2H$, kocht man die vorläufig an der Luft geschmolzene und wieder erkaltete bromwasserstoffs. Nitrilverbindung mit Wasser (wobei sich ein die Augen und Haut stark reizendes Gas entwickelt) und filtrirt die heifse Lösung, die bei dem Erkalten das Amid als krystallinischen Niederschlag abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in weifsen monoklinometrischen Nadeln erhalten, die bei 148° schmelzen und bei 152° sich zu zersetzen anfangen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heifsem Wasser und wird durch längeres Kochen der wässerigen Lösung zersetzt. Die alkoholische Lösung wird durch salpeters. Silber nicht gefällt. Erhitzt man das Di-Monobrompropionamid mit wässeriger Kalilauge, so entsteht unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von Bromkalium das Kalisalz einer neuen Säure, welches durch Sättigung der alkalischen Flüssigkeit mit Kohlensäure, Verdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung als harzige Masse erhalten wird. Die freie Säure kann durch Zersetzung dieses Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Schütteln mit Aether isolirt werden und bleibt nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung als dickliche Flüssigkeit zurück. Das Silbersalz, $\mathrm{C}_5H_9Ag\mathrm{O}_3$, bildet sich, wenn die wässerige Säure mit kohlens. Silber gekocht wird und krystallisirt aus der verdampften Lösung in nadelförmigen Kryställchen. Es ist ziemlich löslich in

Nitrile.

Nitrile. kaltem Wasser, noch leichter in heifsem und wird beim Erhitzen der wässerigen Lösung im Lichte leicht reducirt. Das Kalk-, Baryt-, Zink- und Cadmiumsalz scheinen unkrystallisirbar zu sein. Das *Di-Monobrombutyramid*, $N(C_4H_6BrO)_2H$, wird wie die vorhergehende Verbindung erhalten und ist derselben in ihrem Verhalten ähnlich. Engler nimmt an, dafs die Bildung der Di-Monobromamide in zwei Phasen erfolgt, entsprechend den Gleichungen :

Bromwasserstoffs. Bromacetonitril — Monobromacetonitril

$$\text{I.}\quad NC_2H_2Br, HBr = NC_2H_2Br + HBr$$

Monobromacetonitril — Di-Monobromacetamid

$$\text{II.}\quad 2(NC_2H_2Br) + HBr + 2H_2O = N\begin{cases}C_2H_2BrO\\C_2H_2BrO\\H\end{cases} + NH_4Br,$$

oder dafs zuerst gebromtes Monamid entsteht, welches mit Bromwasserstoff in Diamid und Bromammonium zerfällt :

Bromacetamid

$$\text{I.}\quad NC_2H_2Br, HBr + H_2O = N\begin{cases}C_2H_2BrO\\HH\end{cases} + HBr.$$

$$\text{II.}\quad 2\left[N\begin{cases}C_2H_2BrO\\HH\end{cases}\right] + HBr = N\begin{cases}C_2H_2BrO\\C_2H_2BrO\\H\end{cases} + NH_4Br.$$

Er hebt zuletzt die Abweichung in dem Verhalten des Broms zu Nitrilen von jenem des Chlors (1) hervor.

Engler (2) bestätigt ferner (3), dafs Propionitril (Cyanäthyl) und Benzonitril (Cyanphenyl) direct Verbindungen mit Bromwasserstoffsäure eingehen. *Zweifach-bromwasserstoffs. Propionitril*, NC_3H_5, 2 HBr, entsteht als gelbe krystallinische Masse, wenn man Bromwasserstoffgas im Ueberschufs durch (aus Cyankalium und ätherschwefels. Kali bereitetes) Propionitril leitet. Es schmilzt bei 50 bis 55°, sublimirt bei wenig höherer Temperatur und zersetzt sich nur sehr langsam an trockener, rasch an feuch-

(1) Jahresber. f. 1860, 400; f. 1864, 473. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 506. — (3) Vgl. Gautier's Angaben Jahresber. f. 1866, 501.

Nitrile.

ter Luft. Die Zersetzung mit Wasser entspricht der Gleichung :

Bromwasserstoffs.
Propionitril Propionsäure

$$NC_3H_5, 2\,HBr + 2\,H_2O = C_3H_6O_2 + NH_4Br + HBr.$$

Das in analoger Weise erhaltene *zweifach-bromwasserstoffs. Benzonitril*, NC_7H_5, 2 HBr, schmilzt bei etwa 70° und zerfällt mit Wasser in Benzamid und Bromwasserstoff, unter gleichzeitiger Bildung von etwas Benzonitril :

Bromwasserstoffs.
Benzonitril Benzamid

$$NC_7H_5, 2\,HBr + H_2O = NC_7H_7O + 2\,HBr.$$

Nach einer vorläufigen Mittheilung von L. Henry (1) verbinden sich auch Acetonitril und Benzonitril leicht unter intensiver Wärmeentwickelung mit Brom- und Jodwasserstoff zu festen, krystallisirbaren, in Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Verbindungen, die zerfliefslich sind und sich in feuchter Luft oder mit Wasser in Essigsäure oder Benzoësäure und das Ammoniaksalz der Wasserstoffsäure umsetzen. Mit Salzsäure verbinden sich diese Nitrile schwierig, mit Blausäure nicht. Acetonitril vereinigt sich auch mit Bromacetyl zu einer krystallinischen Verbindung.

Neue Isomere der Nitrile.

A. W. Hofmann (2) hat die Kenntnifs der Cyanverbindungen durch die Entdeckung einer Klasse von Isomeren der Nitrile erweitert, welche sich nach Bildungsweise und Verhalten ebenfalls als Homologe der Blausäure betrachten lassen, von den Nitrilen aber sich nicht nur durch ganz verschiedene physikalische Eigenschaften, sondern auch durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien, ihre leichte Zersetzbarkeit durch Säuren und die Natur der

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 85; Zeitschr. Chem. 1867, 222. — (2) Compt. rend. LXV, 335, 389, 448; Berl. acad. Ber. 1867, 650; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 114; CXLVI, 107; J. pr. Chem. CIII, 257; Zeitschr. Chem. 1867, 662; Chem. Centr. 1868, 145; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 144, 148, 150; Chem. News XVI, 308, 319; im Auszug Bull. soc. chim. [2] VIII, 213, 280; Sill. Am. J. [2] XLIV, 416.

Neue Isomere der Nitrile.

hierbei entstehenden Producte — Ameisensäure neben einem Monamin — unterscheiden. Ausgangspunkt von Hofmann's Entdeckung war die Beobachtung, daſs die bekannte Einwirkung des Ammoniaks auf Chloroform bei Gegenwart von Kali sehr rasch und leicht erfolgt; wie unter diesen Bedingungen Ammoniak entsteht, so bilden die Amine bei gleicher Behandlung die Isomeren der Nitrile. Die characteristischen Eigenschaften der Reihe hat Hofmann durch die Untersuchung der folgenden Glieder festgestellt. Die dem Benzonitril isomere, von Hofmann vorläufig als *Cyanphenyl* bezeichnete Verbindung, C_7H_5N, wird erhalten, indem man eine Mischung von Anilin, Chloroform und weingeistiger Kalilösung der Destillation unterwirft, das penetrant riechende Destillat rectificirt, aus dem nach dem Wasser und Alkohol übergehenden Antheil, welcher noch Anilin enthält, dieses mit Oxalsäure ausfällt, das braune rückständige Oel mit Kalihydrat entwässert und rectificirt. Das reine Cyanphenyl ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden grün erscheint und diese Färbungen auch bei der Destillation im Wasserstoffstrom bewahrt. Sein Geruch ist durchdringend aromatisch und zugleich an Blausäure erinnernd. Es siedet bei 160° (Benzonitril bei 191°), zersetzt sich aber theilweise, indem die Temperatur rasch auf 230° steigt und ein braunes geruchloses Oel destillirt, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Der Dampf des Cyanphenyls erzeugt auf der Zunge bitteren Geschmack und im Schlunde das Gefühl des Erstickens. Mit Cyanmetallen vereinigt es sich, mit dem Cyansilber insbesondere zu einer schön krystallisirenden Verbindung. Von den Alkalien wird es kaum angegriffen, durch Säuren aber, und zwar schon durch verdünnte, unter heftiger Erhitzung aber durch concentrirte zersetzt. Ebenso wie seine Bildung jener der Blausäure analog ist :

Neue Isomere der Nitrile.

Chloroform		Blausäure		Chloroform		Anilin		Cyanphenyl	
$CHCl_3$	$+ NH_3 =$	CNH	$+ 3HCl.$	$CHCl_3$	$+$	C_6H_7N	$=$	C_7H_5N	$+ 3HCl$

giebt auch die Zersetzung durch Säuren als Endproducte wieder Anilin und Ameisensäure :

$$C_7H_5N + 2H_2O = CH_2O_2 + C_6H_7N.$$

Als Zwischenproducte treten Methenyldiphenyldiamin und Phenylformamid auf; die Umsetzung ist daher jener des Cyansäurephenyläthers (1) analog und entspricht den Gleichungen :

	Cyanphenyl			Ameisensäure		Methenyldiphenyldiamin
I.	$2C_7H_5N$	$+ 2H_2O$	$=$	CH_2O_2	$+$	$C_{13}H_{12}N_2.$
	Methenyldiphenyldiamin			Phenylformamid		Anilin
II.	$C_{13}H_{12}N_2$	$+ H_2O$	$=$	C_7H_7NO	$+$	$C_6H_7N.$
	Phenylformamid			Ameisensäure		Anilin
III.	C_7H_7NO	$+ H_2O$	$=$	CH_2O_2	$+$	$C_6H_7N.$

In gleicher Weise lassen sich die entsprechenden Verbindungen aus der Reihe der Fettkörper erhalten. Giefst man eine alkoholische Lösung von Aethylamin mit Chloroform gemischt in eine Retorte, welche gepulvertes Kalihydrat enthält, so geräth die Flüssigkeit in heftiges Sieden und liefert ein Destillat von furchtbarem Geruch, welches aufser der riechenden Substanz noch Aethylamin, Chloroform, Alkohol und Wasser enthält, und aus welchem die mit dem Propionitril isomere, von Hofmann als *Cyanäthyl* bezeichnete Verbindung nur durch oft wiederholte fractionirte Destillation abgeschieden werden kann. Ueber dieses Cyanäthyl sind Hofmann's Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Das *Cyanamyl*, $C_6H_{11}N$, wird seiner geringeren Flüchtigkeit wegen nach demselben Verfahren leichter rein erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, an Amylalkohol und Blausäure erinnerndem Geruch, leichter als Wasser und in demselben unlöslich,

(1) Anilocyansäure, Jahresber. f. 1849, 364.

Neue Isomere der Nitrile.

in Alkohol und Aether aber löslich. Es siedet unzersetzt bei 137° (Capronitril bei 146°); der Dampf verursacht in noch höherem Grade als der des Cyanphenyls bitteren Geschmack auf der Zunge und erstickenden Reiz im Schlunde. Gegen Alkalien ziemlich indifferent, wird das Cyanamyl von Säuren augenblicklich und zwar von concentrirter Salzsäure mit Heftigkeit angegriffen; die Zersetzung erfolgt in ähnlichen Phasen wie bei Phenylcyanür und liefert nach dem Erhitzen zum Sieden als Endproducte Ameisensäure und Amylamin :

$$\underset{\text{Cyanamyl}}{C_6H_{11}N} + 2H_2O = CH_2O_2 + \underset{\text{Amylamin}}{C_5H_{13}N}.$$

Es gelingt nicht, die neuen Cyanüre analog den Nitrilen durch die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf die entsprechenden Aminsalze (das Cyanamyl z. B. aus ameisens. Amylamin) zu erhalten, da eine tiefergehende Zersetzung stattfindet. Gleichwohl ist die oben angegebene Reaction nicht die einzige, bei welcher sie auftreten. Sie entstehen sowohl bei der Destillation der ätherschwefels. Salze mit Cyankalium, neben den Nitrilen und wahrscheinlich nur in geringer Menge (wobei sie den bekannten unerträglichen Geruch des rohen Destillates veranlassen), als auch bei der Umsetzung zwischen Cyansilber und den Jodverbindungen der Alkoholradicale, und das Cyanäthyl ist nach dem letzteren Verfahren schon von E. Meyer (1) erhalten, aber nicht im reinen Zustand isolirt worden. Jodmethyl und Jodäthyl wirken auf Cyansilber bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, leichter in geschlossenen Röhren bei 100° ein; das Product ist eine braune harzige Masse, über welcher eine gelbliche Flüssigkeit von dem characteristischen Geruch der mit Chloroform erhaltenen Cyanüre steht. Jodallyl und Jodamyl (dieses bei seinem Siedepunkte) setzen sich unter heftiger Reac-

(1) Jahresber. f. 1866, 522.

Neue Isomere der Nitrile.

tion mit Cyansilber um. Hofmann hat nach dieser Methode nur das leichter in gröfserer Menge zu erhaltende Cyanamyl in folgender Weise dargestellt. Man bringt 2 Mol. Cyansilber und 1 Mol. Jodamyl in eine Retorte, die mit dem abwärts gerichteten Ende eines Kühlers und durch diesen mit einem System von Woulf'schen Flaschen verbunden wird, von welchen die erste, zur Verdichtung des verflüchtigten Cyanamyls bestimmte leer ist, die zweite Wasser und die dritte Wasser und Brom enthält. Die Reaction vollendet sich bei gelindem Erwärmen rasch (bei dem Siedepunkte des Jodamyls mit stürmischer Heftigkeit) im Wesentlichen nach der Gleichung:

Doppelsalz von Cyansilber und Cyanamyl

$$C_5H_{11}J + 2\,AgCN = AgJ + [AgCN + C_5H_{11}CN]$$

aber unter gleichzeitiger theilweiser Spaltung des Cyanamyls in Blausäure und Amylen, welche bei stürmischer Reaction und daher bei der Darstellung in gröfserem Mafsstabe beträchtlicher wird; die Blausäure wird von dem vorgelegten Wasser, das Amylen von dem Brom gebunden. Aus der in der Retorte zurückbleibenden zähflüssigen, in der Kälte erstarrenden Mischung von Jodsilber und Cyanamyl-Cyansilber wird das Cyanamyl durch trockene Destillation (ziemlich schwierig und unter theilweisem Zerfallen in der angegebenen Weise) abgeschieden und das rohe Destillat durch fractionirte Destillation in Amylen, Cyanamyl und einen höher siedenden geruchlosen Antheil, welcher wahrscheinlich Capronitril enthält, zerlegt. Das so dargestellte Cyanamyl stimmt im Siedepunkt (135 bis 137°), Geruch und Verhalten gegen Säuren mit dem aus Amylamin und Chloroform erhaltenen überein.

Unabhängig von Hofmann hat auch Gautier dieselben Cyanüre (des Methyls und Aethyls) durch Erhitzen von Cyansilber mit den Jodüren der Alkoholradicale erhalten (1) und nach der Veröffentlichung von Hofmann's

(1) Und zwar, wie nach einer früheren Angabe von Gautier in den

Neue Isomere der Nitrile.

Abhandlungen Seine im Wesentlichen übereinstimmenden Resultate mitgetheilt (1). Wir entnehmen Seinen Angaben, die sich nur auf die genannten beiden Verbindungen beziehen, noch Folgendes. Die trockene Destillation des Silberdoppelcyanürs ist, da sie schwierig erfolgt und ein Theil des organischen Cyanürs dabei verharzt, nicht zweckmäfsig; Methylcyanür läfst sich auf diesem Wege überhaupt nur in Spuren erhalten. Vortheilhafter ist das folgende Verfahren. Man erhitzt 2 Mol. Cyansilber mit 1 Mol. des alkoholischen Jodürs, dem man $^{2}/_{3}$ seines Volums Aether zusetzt, mehrere Stunden in einer geschlossenen Röhre auf 130 bis 140°, bis sich das krystallinische Doppelcyanür gebildet und der Aether sich als kaum gefärbte Schicht von der Krystallmasse geschieden hat. Man trennt diese nach dem Erkalten, trocknet sie bei 100° und destillirt sie mit der Hälfte ihres Gewichtes Cyankalium und etwas Wasser im Wasser- oder Oelbade, wo das durch das Cyankalium verdrängte organische Cyanür mit Leichtigkeit und nahezu in der theoretischen Menge übergeht. Man entzieht dem Destillat durch Waschen mit Chlornatriumlösung kleine Mengen von Methyl- oder Aethylamin, entwässert es durch Chlorcalcium und erhält es dann durch Rectification fast absolut rein, namentlich aber frei von den krystallinischen und harzigen Substanzen, welche sich aus dem durch trockene Destillation dargestellten Prä-

Compt. rend. LXIII, 924 zu vermuthen ist und aus einem Citat in Naquet's Chimie organique 2ème édition, 421 hervorgeht, etwa im November 1866. Die S. 368 angeführten Formeln hatte Naquet oder Gautier in diesem Lehrbuch schon angegeben, die Spaltung durch Säuren aber nicht beachtet. Gautier hat deshalb die Priorität der Entdeckung dieser Isomeren für sich reclamirt (Compt. rend. LXV, 468, 901; Bull. soc. chim. [2] VIII, 216, 400); Hofmann aber Dessen Ansprüche auf das richtige Mafs reducirt (Compt. rend. LXV, 484; Bull. soc. chim. [2] VIII, 282). — (1) Compt. rend. LXV, 468, 862, 901; Bull. soc. chim. [2] VIII, 216, 395, 400; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 119, 124; Zeitschr. Chem. 1867, 666; 1868, 84; Chem. Centr. 1868, 193.

parat in der Kälte während langer Zeit abscheiden. Die neuen Cyanüre, welche Gautier zuerst als *Formylnitrile*, später aber als *Carbylamine* bezeichnet hat, haben giftige Wirkungen; ihr unerträglich riechender Dampf veranlafst Kopfweh, Schwindel und Uebelkeit. Sie verhalten sich wie starke Basen und vereinigen sich unter Wärmeentwickelung augenblicklich mit Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren, und zwar mit den letzteren (die in Gasform an die Oberfläche des abgekühlten Cyanürs zu leiten sind) zu krystallinischen Verbindungen; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie gebräunt und theilweise zerstört. Die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser unter heftiger Erhitzung zersetzt, wobei nicht nur Ameisensäure und Monamin, sondern auch die Producte der gewöhnlichen Nitrile (fette Säure und Ammoniak) auftreten; ob das Nitril schon in der Säureverbindung enthalten ist oder erst bei Wasserzusatz gebildet wird, bleibt fraglich. Durch oft wiederholte Destillation, sowie durch längeres Erhitzen im geschlossenen Rohr scheinen die neuen Cyanüre ebenfalls theilweise in Nitrile überzugehen. Das *Cyanmethyl* oder *Methylcarbylamin*, G_2H_3N, ist dünnflüssig, farblos, leichter als Wasser und in diesem nur wenig löslich, wird aber durch längeren Contact mit demselben unter Bildung von ameisens. Methylamin und essigs. Ammoniak zersetzt. Es siedet bei 58 bis 59° (das isomere Acetonitril bei 82°); sein Geruch erinnert an Phosphor und Artischocken. Es besitzt eine schwach alkalische Reaction. Das *Aethylcarbylamin*, G_3H_5N, ist der Methylverbindung ähnlich und ebenfalls von schwach alkalischer Reaction; es siedet zwischen 78 und 80° (Propionitril bei 97°). — Den wesentlichen generellen Charakter, wodurch die Carbylamine sich von den Nitrilen unterscheiden, sieht Gautier in ihrer (von Ihm wahrgenommenen) augenblicklichen Verbindbarkeit mit Säuren (vgl. S. 361); weniger characteristisch erscheint Ihm die (von Hofmann zuerst beobachtete) Zersetzbarkeit unter Bildung von Ameisensäure und Monaminen.

Neue Isomere der Nitrile.

Neue Isomere der Nitrile.

Ihre Constitution drückt Er durch die folgenden Formeln aus :

Propionitril — Cyanäthyl oder Aethylcarbylamin

$\overset{'''}{N}[\mathrm{C}, \mathrm{C_2H_5}]'''$ $\overset{'''}{N}\begin{cases}\overset{''}{\mathrm{C}} \\ \mathrm{C_2H_5}\end{cases}$ oder $\overset{V}{N}\begin{cases}\overset{IV}{\mathrm{C}} \\ \mathrm{C_2H_5'}\end{cases}$

Er vergleicht sie mit den Cyansäure- und Isocyansäureäthern (1) :

Isocyans. Aethyl — Cyans. Aethyl

$\overset{'''}{N}[\mathrm{C}, \mathrm{OC_2H_5}]'''$ $\overset{'''}{N}\begin{cases}\mathrm{CO}'' \\ \mathrm{C_2H_5'}\end{cases}$

und vermuthet, daſs auch zwei verschiedene Blausäuren existiren, entsprechend den Formeln :

a — b

$\overset{'''}{N}, [\mathrm{CH}]'''$ $\overset{'''}{N}\begin{cases}\overset{''}{\mathrm{C}} \\ \mathrm{H'}\end{cases}$

Doch wurde bei dem Versuch, die zweite derselben (b) durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cyansilber darzustellen, sowohl mit gasförmiger als mit wässeriger Jodwasserstoffsäure nur gewöhnliche Blausäure erhalten (durch welches Verhalten beide Blausäuren sich unterscheiden sollen, ist nicht angegeben). Bei Anwendung der wässerigen Säure blieb eine kleine Menge eines Silbersalzes (HCy, AgCy ?) in Lösung, das schon unterhalb 100° in Cyansilber und Blausäure zerfiel und auch durch salpeters. Silber zersetzt wurde. Die directe Verbindung des Cyansilbers mit Blausäure gelang nicht. — Gautier macht endlich darauf aufmerksam, daſs noch eine dritte isomere Reihe, die der Cyanhydrate der bivalenten Kohlenwasserstoffe, existiren kann (2). Der Versuch, das Amylencyan-

(1) Ueber Isocyansäureäther (Cyanätholin) vgl. Jahresber. f. 1857, 356; f. 1865, 474. — (2) Berthelot (Bull. soc. chim. [2] VIII, 401) findet bezüglich der verschiedenen möglichen metameren Verbindungen von der Zusammensetzung der Cyanwasserstoffsäureäther, daſs (abgesehen von den auf dem Eintritt isomerer Radicale beruhenden Isomerieen)

hydrat durch Erhitzen (auf 100 bis 180°) von Amylen mit wasserfreier Blausäure darzustellen, ergab jedoch ein negatives Resultat.

Neue Isomere der Nitrile.

H. Kolbe (1), welcher daran erinnert, dafs Er die Existenz der neuen Cyanüre schon früher (2) vermuthet hatte, giebt für die Constitution der beiden isomeren Reihen genau denselben Ausdruck wie Gautier :

Benzonitril	Cyanphenyl	Cyanwasserstoff
$\overset{'''}{N}\{\overbrace{(C_6H_5)\overset{'''}{C}}$	$\overset{'''}{N}\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C}\\ C_6H_5'\end{matrix}\right.$	$\overset{'''}{N}\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C}\\ \overset{'}{H}\end{matrix}\right.$

In den Cyanverbindungen nimmt Kolbe bivalenten Kohlenstoff (C'') an, welcher zwei Verwandtschaftseinheiten des als Stammradical fungirenden Stickstoffs sättigt; die Cyanüre ordnen sich demnach dem Ammoniaktypus unter. Uebrigens vermuthet Kolbe, dafs das Cyanphenyl und seine Analogen das doppelte Atomgewicht haben und Diamine sind. Er hält es für wahrscheinlich, dafs diese Cyanüre auch bei der Destillation der ätherschwefels. Salze mit Cyankalium zuerst entstehen, sich aber unter nicht bekannten Bedingungen in die Nitrile verwandeln. Auch A. Claus (3) legt den neuen Verbindungen das doppelte Moleculargewicht bei, betrachtet aber die Nitrile als die wahren Cyanüre. Seine Ansicht über die Constitution der beiden Reihen ergiebt sich aus den Formeln :

Acetonitril	Cyanwasserstoff	Hofmann's Cyanmethyl
$\overset{'''}{N}\equiv\overset{IV}{C}-CH_3$	$\overset{'''}{N}\equiv\overset{IV}{C}-H$	$\overset{'''}{N}=\overset{IV}{C}=\overset{IV}{C}=\overset{'''}{N}$ mit H_3C und CH_3 an den N-Atomen

drei Hauptreihen derselben anzunehmen sind, welche durch Aufnahme von einem oder zwei Molecülen Wasser sich spalten

a) in Blausäure und Alkohol,

b) in variable Säure und Ammoniak (Nitrile),

c) in Ameisensäure und variables Amin (Carbylamine).

Die erste, noch nicht bekannte Reihe ist nach Berthelot die der wahren Cyanüre. — (1) Zeitschr. Chem. 1868, 30. — (2) Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 211; LXXV, 1 ff. — (3) Berichte der naturf. Gesellschaft in Freiburg i. Br. IV, Heft 4.

Bezüglich der Begründung dieser Ansichten verweisen wir auf die Quellen.

Ferro- und Ferridcyanverbindungen.

Zersetzt man, nach Fr. Reindel (1), eine Lösung von 5 Th. Ferrocyankaliumbaryum, $Fe_2Cy_6K_2Ba_2$, mit 4 Th. schwefels. Natron in der Siedehitze, so krystallisirt aus der vom schwefels. Baryt abfiltrirten Lösung *Ferrocyankaliumnatrium*, $Fe_2Cy_6K_2Na_2 + 8 H_2\Theta$, in deutlichen blafsgelben rhombischen Octaëdern von der Combination $0P . P . \infty\bar{P}\infty$ (es ist P : P im basischen Hauptschnitt $= 116^{0}45'$; P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt $103^{0}30'$). Das Salz löst sich in 1,5 Th. kaltem, weit leichter in heifsem Wasser und verwittert an trockener Luft. Es bildet sich auch durch Behandlung des Salzes $Fe_2Cy_6K_2Na(NH_4)$ mit Aetznatron, oder des Salzes $Fe_2Cy_6K_3Na$ mit Natriumamalgam (2). — *Ferrocyankaliumammonium*, $Fe_2Cy_6K_2(NH_4)_2 + 3 H_2\Theta$, wird durch Zersetzung von Ferrocyankaliumbaryum mit schwefels. Ammoniak erhalten und krystallisirt wie das gewöhnliche Blutlaugensalz in glänzenden, gelben, quadratischen Tafeln. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3,5 Th. Wasser und geht beim Kochen mit Kali, Natron oder Magnesia unter Entwickelung von Ammoniak in die entsprechenden Doppelcyanüre über.

Derselbe (3) beschreibt ferner einige Versuche über die Bildung und Darstellung verschiedener Ferro- und Ferridcyanverbindungen. Gut ausgewaschenes Ferridcyankupfer, $Fe_2Cy_6Cu_3$, zersetzt sich mit Schwefelnatrium in Schwefel, Schwefelkupfer und Ferrocyannatrium, $Fe_2Cy_6Na_4$. Analog entstehen auch die Salze $Fe_2Cy_6K_3(NH_4)$ und $Fe_2Cy_6K_3Na$, durch Behandlung von Ferridcyankalium mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium; das erste Salz bildet sich selbst bei längerer Einwirkung von Ammoniak

(1) J. pr. Chem. C, 6; Zeitschr. Chem. 1867, 288; Chem. Centr. 1867, 767; Bull. soc. chim. [2] VIII, 34. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 292. — (3) J. pr. Chem. CII, 43; Zeitschr. Chem. 1868, 92; Bull. soc. chim. [2] X, 117.

Ferro- und Ferridcyanverbindungen.

auf Ferridcyankalium, das zweite, in quadratischen Tafeln anschiefsende Salz auch bei der Behandlung von Ferridcyankalium mit kohlens. Natron und Schwefelwasserstoff. — Aus einer heifsen Lösung von 16 Th. Ferridcyankalium und $12^1/_2$ Th. salpeters. Natron schiefst zuerst salpeters. Kali und dann bei weiterem Verdampfen rubinrothe in 1,8 Th. Wasser lösliche rhombische Octaëder von *Ferridcyankaliumnatrium*, $Fe_2Cy_6KNa_2$, an. Das entsprechende Ferridcyankaliumammonium erhielt Schaller (1) durch Behandlung von Ferridcyankalium mit schwefels. Ammoniak. — Erwärmt man eine Lösung von Ferridcyankalium gelinde mit der erforderlichen Menge von weins. Natron, so setzt die vom Weinstein abgegossene Flüssigkeit neben Berlinerblau feine Nadeln von Ferridcyannatrium, $Fe_2Cy_6Na_3$, ab. — Ferrocyankalium wird durch 4 Aeq. salpeters. Natron zersetzt; die durch die Umsetzung entstandenen Salze (Ferrocyannatrium und salpeters. Kali) krystallisiren aber so leicht zusammen, dafs eine Trennung nicht möglich ist (2). Durch zweifach-weins. Natron wird das Ferrocyankalium unter Bildung des Salzes $Fe_2Cy_6K_2Na_2$ zersetzt.

Vermischt man, nach Reindel (3), Ferrocyankalium mit Eisenchlorid in dem durch die Gleichung $Fe_2Cy_6K_4 + Fe_2Cl_3 = Fe_2Cy_6KFe_2 + 3KCl$ angedeuteten Verhältnifs unter Zusatz von etwas Weingeist, so bildet sich ein blauer Niederschlag und die davon abfiltrirte wasserhelle Flüssigkeit reagirt weder auf Ferrocyankalium noch auf Eisenchlorid oder -chlorür. Der ausgeschiedene mit Weingeist gewaschene Niederschlag hat an der Luft getrocknet die Formel $FeCy_6, KFe_2 + 4H_2O$; er verliert bei 100 bis 110° den 19,6 pC. betragenden Wassergehalt. Er löst sich mit prachtvoll blauer Farbe in Wasser und diese Lösung verändert sich nicht mit Eisenchlorid; sie wird durch Ferro-

(1) Jahresber. f. 1864, 302. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 287. — (3) J. pr. Chem. CII, 38, 255; Zeitschr. Chem. 1868, 93, 253; Bull. soc. chim. [2] X, 118.

Ferro- und Ferridcyanverbindungen.

cyankalium entfärbt, indem sich grünlich-weifses Ferrocyankaliumeisen ausscheidet, während das Filtrat Ferridcyankalium enthält: $Fe_2Cy_6KFe_2 + Fe_2Cy_6,K_4 = Fe_2Cy_6Fe_2K_2 + Fe_2Cy_6K_3$. Durch Ammoniak, einfach- oder zweifach-kohlens. Natron wird die blaue Flüssigkeit unter Ausscheidung von Eisenoxyd und unter Bildung eines entsprechenden löslichen Ferrocyanmetalls gefällt; durch ein Eisenoxydulsalz entsteht sogleich in Wasser ganz unlösliches *Turnbull's Blau*, $Fe_2Cy_6Fe_3$, welches durch Ammoniak in Eisenoxyduloxyd und Ferrocyanammonium zerfällt; durch schwefels. Kupferoxyd oder salpeters. Silber wird, neben Ferridcyaneisen, $Fe_2Cy_6Fe_3$, auch Ferridcyankupfer oder -silber gefällt. Reindel nimmt hiernach an, dafs eine vollständige Fällung des Ferrocyankaliums nicht durch Eisenchlorid allein, sondern — entsprechend der Gleichung $Fe_2Cy_6K_4 + Fe_2Cl_3, FeCl = Fe_2Cy_6Fe_3 + 4KCl$ — durch eine Mischung von Eisenoxydulsalz und Eisenoxydsalz, wie diese bei der Bereitung von Berlinerblau oder Pariserblau auch angewendet werde, bewirkt wird.

Mangancyanverbindungen.

J. H. Eaton und R. Fittig (1) haben die Cyanverbindungen des Mangans, über welche schon verschiedene, zum Theil sich widersprechende Angaben vorliegen, näher untersucht. Versetzt man eine concentrirte Lösung von (käuflichem) Cyankalium mit einer mäfsig concentrirten Lösung von neutralem essigs. Manganoxydul, so entsteht Anfangs ein hellgelber, sehr unbeständiger Niederschlag, der sich beim Umschütteln jedesmal wieder auflöst; beim weiteren tropfenweisen Zusatz der Manganlösung scheidet sich nun eine voluminöse, grüne, sich nicht wieder lösende Verbindung ab, welche, unmittelbar abfiltrirt, mit ausgekochtem Wasser ohne Zersetzung ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden kann. Diese grüne Verbindung entspricht mit der Formel $MnCy_2, KCy$, dem

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 157; vorläufige Mitth. Zeitschr. Chem. 1867, 107; N. Arch. ph. nat. XXVIII, 361; Instit. 1868, 224.

Manganocyanverbindungen.

weifsen, an der Luft blauwerdenden Blausäurerückstand. Sie löst sich in überschüssigem Cyankalium leicht und vollständig zu einer gelblichen Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol hellblaues, aus kleinen glänzenden Krystallnadeln bestehendes *Mangancyanür - Cyankalium*, $MnCy_2$, $4KCy + 3H_2O$, sich abscheidet. Dieses dem gelben Blutlaugensalz entsprechende Salz läfst sich auch erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von Cyankalium mit essigs. Mangan bis zur bleibenden Trübung versetzt und die rasch abfiltrirte Lösung an einen kühlen Ort stellt, oder wenn man in die concentrirte Manganlösung festes Cyankalium legt und von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zufügt. Die zuerst abgeschiedene Verbindung verschwindet allmälig wieder, indem sich an der Oberfläche eine tiefblaue Krystallkruste erzeugt. Das Salz läfst sich nicht aus Wasser umkrystallisiren; aus der Lösung in möglichst wenig Cyankalium setzt es sich dagegen in tiefblauen, durchsichtigen, regelmäfsig ausgebildeten quadratischen Tafeln ab. Es verliert den Wassergehalt an der Luft und namentlich über Schwefelsäure sehr rasch, indem es undurchsichtig und grauviolett wird. In Berührung mit Cyankalium kehrt die ursprüngliche blaue Farbe sofort zurück. In Wasser lösen sich die blauen Krystalle leicht zu einer klaren, fast farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich nach und nach die oben erwähnte grüne Verbindung $MnCy_2$, KCy, abscheidet, nach der Gleichung : ($MnCy_2$, 4KCy) = ($MnCy_2$, KCy) + 3KCy. Siedendes Wasser zersetzt das Mangancyanür - Cyankalium sofort unter Abscheidung von Manganoxydhydrat; mit Alkohol erfolgt diese Zersetzung langsamer. In einem Kohlenwasserstoff lassen sich die blauen Krystalle unverändert aufbewahren; bei 200° verwandeln sie sich in eine braune Masse. Die frisch bereitete wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, essigs. Thonerde und salpeters. Uranoxyd keine Fällung; mit essigs. Manganoxydul entstehen hellbraune, mit Eisenoxydul- wie mit Eisenoxydsalzen dunkelblaue,

Mangancyanverbindungen.

mit Chlorkobalt purpurbraune, mit Chlornickel grauliche, mit essigs. Blei gelbe, mit Zinnchlorür apfelgrüne, mit Quecksilberchlorid und salpeters. Silber schmutzigweifse und mit Goldchlorid dunkelbraune, meist leicht veränderliche Niederschläge. Salzsäure bewirkt eine schmutzigweifse, im Ueberschufs der Säure leicht lösliche Fällung; Schwefelalkalimetalle scheiden nach einiger Zeit Schwefelmangan ab. — *Mangancyanid-Cyankalium*, $MnCy_3$, 3 KCy, bildet sich, wenn man die blauen Krystalle des Mangancyanür-Cyankaliums in der cyankaliumhaltigen Mutterlauge oder nur damit befeuchtet einige Tage lang an der Luft stehen läfst. Sehr rasch, aber unter Abscheidung von Manganoxydhydrat, erfolgt diese Umwandlung, wenn man die Lösung des blauen Salzes zum Sieden erhitzt oder im Wasserbade verdunstet. Im letzteren Fall scheidet sich eine rothe, in Wasser unter Zurücklassung von Manganoxydhydrat mit blutrother Farbe lösliche Masse ab, und diese Lösung liefert dann, unter Zusatz von etwas Cyankalium über Schwefelsäure verdunstet, grofse, mit dem rothen Blutlaugensalz isomorphe (1) säulenförmige Prismen oder auch sechseckige Tafeln. Die frisch bereitete wässerige Lösung dieses Salzes wird durch Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefels. Magnesia, essigs. Thonerde, salpeters. Uranoxyd und Platinchlorid nicht gefällt; Chlorkobalt, schwefels. Nickel, Quecksilberchlorid und essigs. Blei erzeugen braune, schwefels. Kupfer graue, salpeters. Silber gelblichbraune, Eisenoxydulsalze blaue, Zinnchlorür weifse, essigs. Mangan fleischrothe unbeständige Niederschläge; Eisenchlorid giebt eine blaue Lösung, aus der sich beim Stehen braune Flocken abscheiden. Verdünnte Salz- und Salpetersäure bewirken keine Fällung, Schwefelkalium scheidet langsam Schwefelmangan ab. — Beim Vermischen einer Lösung von Cyannatrium mit

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 276; auch L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., IV, 337.

Manganocyanverbindungen.

essigs. Manganoxydul treten genau dieselben Erscheinungen auf, wie bei der Darstellung des Kaliumsalzes. Die concentrirte Lösung des blaugrauen Niederschlags in überschüssigem Cyannatrium setzt bei guter Abkühlung grofse, durchsichtige, amethystrothe Octaëder, bei Gegenwart von Alkohol lange Spiefse von *Mangancyanür-Cyannatrium*, $MnCy_2$, $4 NaCy + 8 H_2\Theta$, ab. Die Krystalle werden durch Verwitterung rasch violettblau und undurchsichtig und die wässerige Lösung trübt sich, wie die der Kaliumverbindung, unter Ausscheidung eines blaugrünen Niederschlags. Das aus diesem Salz genau wie die entsprechende Kaliumverbindung erhaltene *Mangancyanid-Cyannatrium*, $MnCy_3$, $3 NaCy$, krystallisirt (mit 4 Mol. Wasser) in Octaëdern, die bei auffallendem Licht fast schwarz, bei durchfallendem blafsviolett sind, oder (mit 2 Mol. Wasser) in rothen Prismen. — Fügt man zu einer (aus Ammoniak und Blausäure bereiteten) Lösung von Cyanammonium tropfenweise essigs. Mangan, so entsteht zuerst ein weifser krystallinischer, dann ein grünlicher Niederschlag, welcher letztere der Formel $MnCy_2$, NH_4Cy entspricht. Die gelbe Lösung desselben in überschüssigem concentrirtem Cyanammonium enthält zwar das Salz $MnCy_2$, $4 NH_4Cy$, aber es ist so leicht zersetzbar, dafs durch Alkohol oder beim Verdunsten stets wieder die grüne Verbindung abgeschieden wird. — Beim Vermischen einer concentrirten Lösung von Cyanbaryum (durch Auflösen von Barythydrat in concentrirter Blausäure bereitet) mit essigs. Mangan erhält man unter ähnlichen Erscheinungen, wie bei den vorher beschriebenen Salzen, ein gelbe Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen *Mangancyanür-Cyanbaryum*, $MnCy_2$, $2 BaCy_2$ (bei 100°), in rein blauen, zu concentrischen Gruppen vereinigten Krystallen abscheidet. Es enthält Krystallwasser, ist beständiger als die Alkalisalze, löst sich in kaltem Wasser und wird davon nur langsam zersetzt. Beim längeren Verweilen in der Mutterlauge, rascher beim Erwärmen verwandelt es sich in *Mangancyanid-Cyanbaryum*, $2 MnCy_3$,

$3\,BaCy_2$, welches beim freiwilligen Verdunsten als hellrothe krystallinische Masse anschiefst. — *Mangancyanür-Cyancalcium*, $MnCy_2$, $2\,CaCy_2$, wird aus einer Mischung von essigs. Mangan mit einer etwas überschüssigen Lösung von Cyancalcium durch Alkohol als blauer krystallinischer Niederschlag gefällt. Aus seiner Lösung in überschüssigem Cyancalcium setzt sich beim Verdunsten in einer kohlensäurefreien Atmosphäre *Mangancyanid-Cyancalcium*, $2\,MnCy_3$, $3\,CaCy_2$, als hellrothe krystallinische Masse ab.

Schwefelcyanverbindungen.

J. Philipp (1) untersuchte einige Schwefelcyanverbindungen des Quecksilbers. Der weifse, in salpeters. Quecksilberoxyd durch Schwefelcyankalium entstehende, im Ueberschufs beider Salze lösliche Niederschlag ist, wie diefs schon Hermes (2) gefunden hat, *Quecksilbersulfocyanid*, $(CNS)_2Hg$. Am Licht erleidet dieses, als „Pharaoschlange" allgemeiner bekannt gewordene Salz eine partielle Zersetzung und scheint dann etwas Quecksilbersulfocyanür zu enthalten. Es krystallisirt aus siedendem Wasser, wie auch der heifsen Lösung von Quecksilberoxyd in Schwefelblausäure, in perlmutterglänzenden Blättchen. *Schwefelcyanquecksilberkalium*, $(CNS)_3HgK$, entsteht, wenn man Schwefelcyankalium so lange mit salpeters. Quecksilberoxyd versetzt, bis sich der Anfangs entstehende weifse Niederschlag in eine gelbe krystallinische Masse verwandelt, und dann erwärmt; oder man löst Quecksilbersulfocyanid unmittelbar in Schwefelcyankalium. Das Salz ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich, wird aber durch viel kaltes Wasser unter Abscheidung von Quecksilbersulfocyanid zersetzt. Das schon von Böckmann (3) beschriebene *Cyanquecksilber-Schwefelcyankalium*, $(CN)_2Hg$, $CNSK + 2\,H_2O$, scheidet sich beim Vermischen concen-

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 86; im Ausz. Berl. acad. Ber. 1867, 206; J. pr. Chem. CI, 180; Zeitschr. Chem. 1867, 552; Chem. Centr. 1867, 410 (auch 967); Bull. soc. chim. [2] VIII, 176; Instit. 1867, 375. — (2) Jahresber. f. 1866, 295. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXII, 153.

Schwefelcyanverbindungen.

trirter Lösungen beider Bestandtheile als Krystallbrei, aus verdünnten Lösungen in perlmutterglänzenden Blättchen oder feinen Prismen aus. Die Lösung wird weder durch Kali noch durch Ammoniak gefällt. *Jodquecksilber-Schwefelcyankalium*, HgJ_2, 2 (ЄNSK) + 2 $H_2Θ$, krystallisirt aus der gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in Schwefelcyankalium als gelbliches zerfliefsliches Salz, welches, wie auch die gesättigte Lösung, durch Wasser unter Abscheidung von gelbem, nach und nach in die rothe Modification übergehendem Quecksilberjodid zersetzt wird. Gleichwohl löst sich das Quecksilberjodid auch in ganz verdünnten Lösungen von Schwefelcyankalium. — Aus einer Lösung, welche neben überschüssigem Schwefelcyankalium Quecksilberchlorid oder -bromid enthält, krystallisirt zuerst Chlor- oder Bromkalium und dann das Doppelsalz von Schwefelcyanquecksilber mit Schwefelcyankalium. Aus concentrirten Lösungen von Quecksilberchlorid und Schwefelcyankalium setzt sich allmälig Schwefelcyanquecksilber ab, umgekehrt entsteht aber auch Quecksilberchlorid, wenn Schwefelcyanquecksilber auf Chlorkalium einwirkt. — Der von Claus (1) als basisches Schwefelcyanquecksilber bezeichnete, durch Ammoniak in einer Lösung von Schwefelcyanquecksilberkalium entstehende gelbe Niederschlag ist nach Philipp *Mercurammoniumoxysulfocyanid*, NH_2Hg, ЄNS, HgΘ. Dieser Körper detonirt beim Erhitzen, wird am Licht bald grau und durch Jodkalium braun. Das von Claus (2) schon untersuchte, von Hermes angezweifelte *Quecksilbersulfocyanür*, Hg_2(ЄNS)$_2$, bildet sich beim Vermischen eines grofsen Ueberschusses von verdünntem, etwas saurem salpetersaurem Quecksilberoxydul und Schwefelcyankalium. Anfangs scheint sich hierbei stets etwas Quecksilbersulfocyanid und metallisches Quecksilber zu bilden; ist die Flüssigkeit aber hinreichend sauer, so wird der graue oder

(1) Berzelius' Jahresber. XIX, 265. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., IV, 475.

Schwefelcyanverbindungen.

schwarze Niederschlag durch längeres Stehen weifs, sofern das Quecksilbersulfocyanid sich mit dem Metall zu Quecksilbersulfocyanür vereinigt. Das Quecksilbersulfocyanür ist weifs, in Wasser unlöslich; es wird mit Alkalien schwarz, löst sich in heifser Salzsäure wie in Schwefelcyankalium unter Abscheidung von Quecksilber und verhält sich in der Hitze ähnlich wie das Sulfocyanid, ohne jedoch in gleichem Mafse aufzuschwellen.

E. Reynolds (1) hat einige unvollständige und zweifelhafte Angaben gemacht über die Existenz eines mit dem Schwefelcyan isomeren Körpers. Bei Gegenwart von Wasser zerfalle das Schwefelcyanammonium in der Wärme in Schwefelblausäure und Ammoniak; beim Erhitzen für sich bilde sich aber, nach der Gleichung : $ЄN(NH_4)S = ЄNS + NH_3 + H$ der mit dem Schwefelcyan isomere krystallisirbare Körper. Derselbe verbinde sich direct mit Platin- und Quecksilberchlorid, sowie mit salpeters. Silber.

W. Skey (2) benutzt die Löslichkeit einiger Schwefelcyanmetalle in Aether zu ihrer Darstellung. Schüttelt man die braune, beim Vermischen von Schwefelcyankalium mit einem Kobaltsalz entstehende Flüssigkeit mit Aether, so färbt sich dieser sogleich blau und hinterläfst dann dunkelblaue Krystalle von Schwefelcyankobalt. Die auch mit Alkohol entstehende blaue Farbe wird durch Quecksilberchlorid, essigs. und unterschwefligs. Natron zerstört. In analoger Weise lassen sich ätherische Lösungen von Schwefelcyaneisen, -Uran, -Molybdän, -Wolfram, -Gold und -Kupfer erhalten. Schwefelcyaneisen (3) löst sich so

(1) Chem. News XV, 287; Bull. soc. chim. [2] VIII, 33. — (2) Chem. News XVI, 201; Zeitschr. Chem. 1868, 123; Bull. soc. chim. [2] X, 30. — (3) Aus einer Mischung von Eisenchlorid und Schwefelcyankalium verflüchtigt sich nach Skey (Chem. News XVI, 180; Zeitschr. Chem. 1867, 735) auf Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Salzsäure eine rothe, Eisen und Schwefelcyan enthaltende Verbindung, welche auf Papier als rother Ring sich absetzt, der seine Farbe nicht beim Erwärmen auf 94°, wohl aber beim Befeuchten

leicht, dafs es mittelst Aether der wässerigen Lösung ganz entzogen werden kann. Skey glaubt, dafs sich diese Löslichkeit gewisser Schwefelcyanverbindungen in Aether zur Trennung verschiedener Metalle benutzen lasse.

Schwefelcyanverbindungen.

Schwefelcyanäthyl und Schwefelcyanallyl verbinden sich nach L. Henry's vorläufiger Mittheilung (1) unter lebhafter Reaction mit trockenem Bromwasserstoff, das erstere auch mit Jodwasserstoff zu krystallinischen Körpern, die sich ähnlich verhalten wie die entsprechenden Verbindungen der Nitrile und aus denen durch Wasser das Schwefelcyanäthyl oder -Allyl wieder abgeschieden wird. Schwefelcyanallyl wird durch trockenen Jodwasserstoff in eine Masse von Pechconsistenz verwandelt. Mit Chlorwasserstoff scheinen sich beide nicht zu vereinigen. Schwefelcyanallyl giebt mit Bromacetyl eine krystallinische Verbindung.

Schwefligsäurecyanid.

Schwefligsäurechlorid setzt sich, nach Fr. Gauhe (2), mit Cyansilber unter heftiger, durch Abkühlen zu mäfsigender Reaction in Schwefligsäurecyanid und Chlorsilber um :

Schwefligsäure-chlorid				Schwefligsäure-cyanid		
$SOCl_2$	+	$2\,CNAg$	=	$SO(CN)_2$	+	$2\,AgCl$.

Behandelt man das Product der Reaction mit absolutem Aether, so löst sich das Schwefligsäurecyanid und krystallisirt dann beim Verdunsten, zuletzt über Schwefelsäure, in langen, bei etwa 70° schmelzenden und sublimirbaren Nadeln. Es hat annähernd das spec. Gew. 1,44 bei 18°, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und sehr leicht in Aether; der Geruch reizt zu Thränen und bewirkt Kratzen im Schlunde. Es zersetzt sich bei längerer Berührung mit der Luft und zerfällt beim Kochen mit

mit Wasser verliert. In Aether löst sich der rothe Körper (dessen Eisengehalt wohl aus dem Papier oder von mit fortgerissenem Eisenchlorid stammt) ohne Farbenänderung. — (1) In der S. 361 angeführten Notiz. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 263; Zeitschr. Chem. 1867, 735; Ann. ch. phys. [4] XIII, 479; Bull. soc. chim. [2] IX, 475.

Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien in Blausäure und schweflige Säure. Wird zur Darstellung des Schwefligsäurecyanids Schwefligsäurechlorid verwendet, welches nicht frei von Phosphoroxychlorid ist (1), so zersetzt sich das dann nur schwer krystallisirende Product sehr schnell.

Säuren und dahin Gehöriges. Electrolyse organischer Säuren.

Die gegenwärtige fragmentarische Kenntnifs der Wirkung des electrischen Stromes auf organische Säuren ist bekanntlich aus den Untersuchungen von Kolbe (2) und Kekulé (3) hervorgegangen. Kolbe hatte gefunden, dafs die einbasischen fetten Säuren unter ganz bestimmten Bedingungen — in concentrirter Lösung des neutralen Alkalisalzes, bei mäfsiger Stromstärke, sehr genäherten Electroden von grofser Oberfläche, und niedriger nicht erheblich von 0° abweichender Temperatur — in der Weise zerfallen, dafs an der negativen Electrode nur Wasserstoff, an der (aus Platin bestehenden) positiven aber Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff als vorwiegende Producte auftreten. Valeriansäure gab z. B. Butyl und Kohlensäure nach der Gleichung $[(C_8H_9)\frown C_2, O_3 + HO] = H + C_2O_4 + C_8H_9$, welche zeigt, dafs bei dieser als normal betrachteten Zersetzung für je 8 Th. Sauerstoff, welche von der wasserfreien Säure aufgenommen werden, 44 Th. Kohlensäure entstehen. Dasselbe Verhältnifs ergiebt sich aus Kolbe's späteren

(1) Wendet man zur Bereitung des Schwefligsäurechlorids durch Einleiten von schwefliger Säure in Fünffach-Chlorphosphor mindestens 2 Pfund des letzteren an, so erhält man, nach Gauhe's Versuchen, bei sehr oft wiederholter fractionirter Destillation des Products etwa 200 Grm. (statt der berechneten 600 Grm.) an ganz reinem, bei 78 bis 79° siedendem Schwefligsäurechlorid. — (2) Jahresber. f. 1847/48, 558; f. 1849, 335; f. 1860, 245. — (3) Jahresber. f. 1864, 374, 389. Vgl. ferner Jahresber. f. 1866, 86.

Electrolyse organischer Säuren.

Versuchen für Milchsäure, welche neben Kohlensäure Aldehyd (und Wasserstoff?), und für Bernsteinsäure, welche (nach Kekulé's Berichtigung) Aethylen liefert. Nur die Oxydationserscheinungen verfolgend, welche mit der electrischen Zerlegung verbunden sind, hatte Kolbe gleichzeitige Zerlegung des Wassers angenommen, welche den für die Bildung secundärer Producte (Butylen, valerians. Butyl) erforderlichen Sauerstoff liefern sollte. Kekulé sprach dagegen aus, dafs die Oxydation der organischen Säure immer als secundäre Reaction zu betrachten ist, welcher die Zerlegung des Salzes in Metall und Säurerest vorhergeht, dafs der oxydirende, am positiven Pol verwendbar werdende Sauerstoff nur von dem Säurerest stammt, welcher an demselben Pol auftritt, und dafs er daher der Menge des am negativen Pol abgeschiedenen Metalls (oder Wasserstoffs) äquivalent sein mufs. Kekulé zeigte, wie sich auf Grund dieser Annahme der normale Gang der Oxydation für ein- und zweibasische Säuren mit Wahrscheinlichkeit vorherbestimmen läfst, wiewohl der Erfolg nach der Natur der abgeschiedenen Gruppen durch secundäre Veränderungen modificirt werden kann. E. A. Bourgoin (1) hat nun das Gesetz der electrolytischen Zerlegung organischer Säuren experimentell festzustellen gesucht und die folgenden allgemeinen, mit Kekulé's Ansicht im Wesentlichen übereinstimmenden Resultate erhalten : Das Wasser ist kein Electrolyt; es fungirt bei der Electrolyse

(1) Die vollständige, mit Ausnahme der Aepfelsäure, alle Resultate enthaltende Abhandlung findet sich Ann. ch. phys. [4] XIV, 157. Das Allgemeine über Electrolyse Compt. rend. LXV, 892; LXVII, 94; Bull. soc. chim. [2] IX, 34; X, 202; J. pharm. [4] VII, 20; Zeitschr. Chem. 1868, 112. — Electrolyse der Ameisensäure Bull. soc. chim. [2] IX, 38; — der Essigsäure Compt. rend. LXV, 998; Zeitschr. Chem. 1868, 112; — der Benzoësäure Bull. soc. chim. [2] IX, 431; X, 209; — der Oxalsäure Bull. soc. chim. [2] X, 3; Compt. rend. LXVII, 97; — der Bernsteinsäure Bull. soc. chim. [2] IX, 301; — der Aepfelsäure Bull. soc. chim. [2] IX, 427; — der Weinsäure Compt. rend. LXV, 1144; Zeitschr. Chem. 1868, 309.

Electrolyse organischer Säuren.

nur als Lösungsmittel oder indem es sich mit Atomgruppen verbindet. Der electrische Strom wirkt in gleicher Weise auf unorganische und organische Säuren und deren Salze; er scheidet an der negativen Electrode das positive Element (Metall oder Wasserstoff), an der positiven Electrode den Säurerest ab, welcher dort in wasserfreie Säure und Sauerstoff zerfällt. Die Menge der abgeschiedenen Säure ist der Dauer des Stroms, die Menge des disponiblen Sauerstoffs in der *neutralen oder sauren* Flüssigkeit der zerlegten Säure proportional. Secundäre Vorgänge sind: der Uebergang des Säureanhydrids in Hydrat durch Aufnahme von Wasser und die Oxydation des Anhydrids durch den von der Säure stammenden Sauerstoff, welche Bourgoin als die characteristische Reaction der organischen Säuren bezeichnet. Er drückt diese Vorgänge durch die nachstehenden Gleichungen aus, für welche wir ebenso wie im Folgenden, die von Ihm gewählten Formeln beibehalten:

Essigs. Kali

Electrolytische Zersetzung $C_4H_3KO_4 = (C_4H_3O_3 + O) + K.$
Characteristische Oxydation $2C_4H_3O_3 + O_2 = 2C_2O_4 + C_4H_6.$

Bernsteins. Kali

Electrolytische Zersetzung $C_8H_4K_2O_8 = (C_8H_4O_6 + O_2) + K_2.$
Characteristische Oxydation $C_8H_4O_6 + O_2 = 2C_2O_4 + C_4H_4.$

Die Producte der normalen Oxydation können aber weiter oxydirt werden, und in der Regel findet diese abnorme Oxydation gleichzeitig mit der normalen statt, da mit der Bildung von Säurehydrat Sauerstoff überschüssig wird. Lösungen von Alkalihydrat scheinen den Strom besser zu leiten als die organischen Alkalisalze; in alkalischen Flüssigkeiten erfolgt daher reichlichere Abscheidung von Sauerstoff und kräftigere Oxydation. Bourgoin constatirte endlich, daſs bei der Electrolyse organischer Säuren die Zersetzung (im Gegensatz zu den unorganischen) vorzugsweise in der Umgebung des positiven Pols erfolgt, und daſs die abgeschiedene Säure sich (wie die unorganischen) an demselben Pol concentrirt.

Electrolyse organischer Säuren.

Der von Bourgoin angewandte electrolytische Apparat machte es möglich, die Vermischung der Flüssigkeiten, welche die positive und negative Electrode umgeben, zu vermeiden, diese Lösungen in jeder Phase zu untersuchen und die an beiden Electroden auftretenden Gase gesondert zu sammeln. Er besteht aus einer graduirten, am Boden mit einer Oeffnung von $^4/_{10}$ MM. Durchmesser (1) versehenen Glasröhre, die mit einem Caoutchoucpfropf verschlossen ist, in welchem eine Gasleitungsröhre, ein capillarer Heber und ein Platindraht befestigt sind; der letztere endigt in das als positive Electrode dienende Platinblech. Diese Röhre wird in eine zweite weitere mit ähnlichem Verschlufs eingesetzt, in welche die negative Electrode eintaucht. Steht bei der Füllung mit gleichen Volumen der Lösung das Niveau in der äufseren Röhre etwas höher und läfst man aus der inneren Röhre das Gas unter einem entsprechenden Druck ausströmen, so ist eine Vermischung beider Flüssigkeiten nicht wohl möglich (2). — In diesem Apparat unterwarf Bourgoin einige einbasische und zweibasische Säuren der Einwirkung eines mäfsigen Stroms (von vier gewöhnlichen Elementen). Zur Feststellung des Vorgangs wurden die am positiven Pol entweichenden Gase zeitweilig gesammelt und analysirt und in Proben der Lösungen aus beiden Zellen der Gehalt an Alkali und Säure bestimmt. Alle Versuche wurden mit sehr kleinen (nicht über 60 CC. betragenden) Mengen der Lösungen ausgeführt, entweder bei gewöhnlicher Temperatur (diese ist nicht angegeben), oder auch in der Wärme (bei Aepfelsäure). Die beiden Electroden blieben 15 bis

(1) An einer anderen Stelle der Abhandlung sind 3-4 MM. Durchmesser angegeben. — (2) Wurde in diesem Apparate verdünnte (32 pC. Hydrat enthaltende) Schwefelsäure 48 Stunden electrolysirt, so enthielt die positive Zelle $^8/_9$ der ursprünglich im ganzen Apparat vorhandenen Schwefelsäuremenge; nach 36 stündiger Electrolyse von (etwa 14 pC. Hydrat enthaltender) Kalilauge waren $^2/_3$ des Kali's in der negativen Zelle enthalten.

Electrolyse organischer Säuren.

18 Centimeter von einander entfernt, der Widerstand war daher ein sehr bedeutender. Nur bei der Electrolyse der freien Säuren, welche mit Ausnahme der Oxalsäure sehr schwierig zersetzt werden, wurden die Electroden bis auf einen geringen Abstand genähert und eine unten offene Röhre als positive Zelle angewandt. Da hiernach Bourgoin's Verfahren in fast allen Punkten von demjenigen abweicht, welches Kolbe beschrieben hat, so ist es nicht auffallend, dafs auch die Resultate nicht dieselben sind. Insbesondere ist anzuführen, dafs bei Befolgung von Kolbe's Angaben kein Sauerstoff am positiven Pol entwickelt wird, während dieser bei Bourgoin's Versuchen fast stets in reichlicher Menge auftrat. — Im Folgenden stellen wir Bourgoin's einzelne Resultate zusammen, bezüglich der detaillirten Darlegung Seiner Versuche und Analysen auf die Abhandlung verweisend :

	Am positiven Pol beobachtete Producte
Ameisensäure :	
a) Neutrales ameisens. Natron. 37 Th. Salz, 63 Th. Wasser	Kohlensäure und Sauerstoff.
b) Neutrales ameisens. Kali und Kalihydrat	Kohlensäure.
c) Säurehydrat mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt	Kohlensäure und Sauerstoff.
Essigsäure :	
a) Essigs. Kali. 47 Th. Salz, 53 Th. Wasser *)	Kohlensäure und Kohlenoxyd.
b) Essigs. Kali u. Kalihydrat, gleiche Molecüle	nur Sauerstoff.
c) 2 Mol. essigs. Kali, 1 Mol. Kalihydrat	Kohlensäure, Aethylwasserstoff (= s. g. Methyl) u. wenig Kohlenoxyd.
d) Säurehydrat, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt	Sauerstoff, wenig Kohlensäure, Kohlenoxyd und Spuren von Kohlenwasserstoffen.
Benzoësäure :	
a) Benzoës. Kali, in neutraler und alkalischer Lösung schwierig zersetzbar	Sauerstoff, kleine Mengen von Kohlensäure, Kohlenoxyd und zuweilen von Acetylen. Oefters trat der Geruch nach Bittermandelöl auf. Phenyl war nicht nachzuweisen.

*) Am negativen Pol schieden sich zerfliefsliche Krystalle ab, von der Zusammensetzung $3\,C_4H_3KO_4 + KHO_2$.

Electrolyse organischer Säuren.

	Am positiven Pol beobachtete Producte
b) Freie Säure in der kalt bereiteten Lösung	nur Sauerstoff.
Oxalsäure :	
a) Neutrales oxals. Kali	Kohlensäure, später auch Sauerstoff.
b) Neutrales oxals. Kali und Kalihydrat	Zuerst Sauerstoff, später auch Kohlensäure.
c) Freie Säure wird leicht und vollständig zu Kohlensäure oxydirt.	
Bernsteinsäure :	
a) Neutrales bernsteins. Natron	Sauerstoff, wenig Kohlensäure und Kohlenoxyd.
b) Neutrales bernsteins. Natron mit $^1/_2$ oder 1 Mol. Natronhydrat	Sauerstoff und Kohlenoxyd, später auch Kohlensäure.
c) 4 Mol. bernsteins. Natron, 1 Mol. Natronhydrat (50 Th. bernsteins. Salz, 3,1 Th. Natronhydrat, 50 Th. Wasser)	Kohlensäure, Sauerstoff, Aethylen mit wenig Acetylen und Spuren von Kohlenoxyd.
d) Freie Säure (schwierig oxydirbar)	Sauerstoff, wenig Kohlensäure und Kohlenoxyd.
Aepfelsäure (1) :	
a) Neutrales äpfels. Kali. 142 Th. Salz, 404 Th. Wasser	Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die Flüssigkeit enthält Aldehyd und wenig Essigsäure. Die Lösung in der Zelle des negativen Pols bräunt sich.
b) Aepfels. Kali 4 Mol., Kalihydrat 1 Mol.	Ebenso.
c) Freie Säure (wird langsam zersetzt)	Ebenso (ohne Bräunung).
Weinsäure :	
a) Neutrales weins. Kali. 68 Th. Salz, 32 Th. Wasser	Vorwiegend Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff; Abscheidung von saurem weins. Kali.
b) Weins. Kali 4 Mol., Kalihydrat 1 Mol.	Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd, Sauerstoff, Spuren von Aethylwasserstoff; die Flüssigkeit enthält essigs. Kali.
c) Freie Säure	Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff; die Flüssigkeit enthält Essigsäure.

Auf Grund dieser Beobachtungen giebt Bourgoin für die primäre characteristische Oxydation der angeführten Säuren die folgenden Gleichungen, welche mit den

(1) Die auf Aepfelsäure bezügliche Notiz findet sich auch Ann. ch. phys. [4] XIV, 430.

Electrolyse organischer Säuren.

von Kolbe und Kekulé ermittelten Thatsachen vollkommen übereinstimmen :

Ameisensäure	$2\,C_2HO_3$	+	O_2	=	C_2O_4	+	$C_2H_2O_4$.
Essigsäure	$2\,C_4H_3O_3$	+	O_2	=	$2\,C_2O_4$	+	C_4H_6.
(Benzoësäure	$2\,C_{14}H_5O_3$	+	O_2	=	$2\,C_2O_4$	+	$C_{24}H_{10}$) ?
Oxalsäure	C_4O_6	+	O_2	=	$2\,C_2O_4$.		
Bernsteinsäure	$C_8H_4O_6$	+	O_2	=	$2\,C_2O_4$	+	C_4H_4.
Aepfelsäure	$C_8H_4O_8$	+	O_2	=	$2\,C_2O_4$	+	$C_4H_4O_2$.
Weinsäure	$C_8H_4O_{10}$	+	O_2	=	$2\,C_2O_4$	+	$C_4H_4O_4$.

Bourgoin (1) zieht aber aus diesen Resultaten, insbesondere aus dem Verhalten der Ameisensäure, welche am positiven Pol keinen Wasserstoff, und dem der Benzoësäure, welche kein Phenyl liefert, den Schlufs, dafs die Abscheidung solcher Gruppen, die als Radicale betrachtet werden, keine allgemeine Wirkung des electrischen Stromes ist. Eine Mischung gleicher Molecüle von ameisens. und essigs. Salz gab am positiven Pol nicht (analog dem Aethylwasserstoff aus essigs. Salz) den erwarteten Methylwasserstoff, und eine Mischung gleicher Molecüle von ameisens. und benzoës. Salz nicht das erwartete Benzol (Phenylhydrür), sondern nur die Oxydationsproducte der einzelnen Säuren. Die auf diesem Wege bereits realisirten Synthesen (2) betrachtet Bourgoin als Ausnahmen. Er schliefst, dafs die electrolytische Zersetzung keinen Aufschlufs über die Constitution der organischen Säuren giebt, und dafs die (nach Seiner Meinung von den Resultaten der Electrolyse ausgehende) Annahme der zusammengesetzten unorganischen und organischen Radicale, welche gegenwärtig allgemeine Gültigkeit haben, sowie die darauf beruhenden sogenannten rationellen Formeln ohne allen wissenschaftlichen Werth sind.

Wir schliefsen hier eine Mittheilung von Berthelot (3) über die Electrolyse der Aconitsäure an. Ber-

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 74; X, 108; Zeitschr. Chem. 1868, 122; Chem. Centr. 1868, 480. — (2) Jahresber. f. 1855, 572. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 26.

thelot hatte erwartet, dafs diese Säure, der allgemeinen Regel entsprechend, nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Aconitsäure}}{C_6H_6O_6} = \underset{\text{am}\ -\text{Pol}}{H_2} + \underset{\text{am}\ +\text{Pol}}{[3CO_2 + C_3H_4]}$$

zerfallen und der abgeschiedene Kohlenwasserstoff sich zu Benzol verdoppeln würde. Er erhielt jedoch bei der Electrolyse einer concentrirten stark alkalischen Lösung von aconits. Kali am positiven Pol nur Sauerstoff, Kohlenoxyd und wenig Acetylen, aber keine Spur von Benzol, dessen Verschwinden sich durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Benzol}}{[C_3H_3]_2} + 6O = \underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2} + 4CO + 2H_2O$$

erklären läfst.

Ameisensäure.

Da Ameisensäure und unterschweflige Säure durch dieselbe Reaction, nämlich durch Einwirkung von feuchter Kohlensäure oder schwefliger Säure auf Natriumamalgam, die unterschweflige Säure auch aus Zink und schwefliger Säure entstehen, so versuchte A. Dupré (1), wiewohl vergeblich, die Synthese der Ameisensäure mittelst wässeriger Kohlensäure und Zink. Dagegen bildeten sich Spuren von Ameisensäure beim längeren (12- bis 60 stündigen) Erhitzen von reiner Kohle mit einer Lösung von kohlens. Alkali auf 100 bis 150°.

Nach E. Th. Chapman (2) bildet sich bei der Oxydation von Kohle (geglühtem Kienrufs) mittelst wässerigem übermangans. Kali (unter Zusatz von nur so viel Schwefelsäure, dafs die Flüssigkeit alkalisch bleibt) etwas Ameisensäure.

Derselbe (3) überzeugte sich ferner, dafs die Ameisen-

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 291; Zeitschr. Chem. 1867, 510; Chem. Centr. 1867, 652; Bull. soc. chim. [2] IX, 58. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 133; Zeitschr. Chem. 1867, 240; J. pr. Chem. CI, 396; Chem. Centr. 1867, 651; Ann. ch. phys. [4] XI, 492; Bull. soc. chim. [2] VIII, 55; N. Arch. ph. nat. XXIX, 78. — (3) Chem. Soc. J. [2] V, 289; Zeitschr. Chem. 1867, 511; J. pr. Chem. CI, 384; Zeitschr. anal. Chem. VII, 129; Chem. Centr. 1867, 750; Bull. soc. chim. [2] IX, 59.

säure durch Chromsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, woraus sich erklärt, warum bei der Oxydation von Glycerin mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure bald mehr, bald weniger Ameisensäure erhalten wird. Bei Anwendung verdünnter Lösungen und in etwas niedriger Temperatur erhält man keine, mit concentrirten Flüssigkeiten dagegen ziemlich viel Ameisensäure, soferne dieselbe in der eintretenden höheren Temperatur mit der sich gleichzeitig entwickelnden Kohlensäure der Einwirkung der Chromsäure durch Verflüchtigung entzogen wird.

Aethylameisensäure.

Trockenes Kohlenoxydgas wird nach Berthelot (1) bei gewöhnlicher Temperatur durch in absolutem Alkohol gelöstes Baryumalkoholat langsam absorbirt, unter Bildung von *äthylameisens. Baryt*, $\mathrm{C(C_2H_5)BaO_2}$, der mit dem propions. Baryt isomer, aber in absolutem Alkohol löslich ist und durch Wasser sofort in Alkohol und ameisens. Baryt zersetzt wird. Auch wasserfreies Natriumalkoholat absorbirt Kohlenoxydgas unter Bildung eines äthylameisens. Salzes, neben einer kleinen Menge von propions. Salz.

Methylaldehyd.

A. W. Hofmann (2) hat gezeigt, dafs der bis jetzt unbekannte *Methylaldehyd* sich leicht bildet, wenn ein mit Holzgeistdämpfen beladener Luftstrom mit einer glühenden Platinspirale zusammentrifft. Der Boden einer starken dreihalsigen Zweiliterflasche ist bis zur Höhe von etwa 5 Centimetern mit einer Schicht erwärmten Methylalkohols bedeckt. In den einen Hals der Flasche ist mittelst eines Korks eine bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit niedergehende Glasröhre befestigt; der zweite Hals trägt an

(1) Bull. soc. chim. [2] VI, 1; Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 124. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 350; Berl. acad. Ber. 1867, 665; Zeitschr. Chem. 1868, 6; J. pr. Chem. CIII, 246; Chem. Centr. 1868, 155; Compt. rend. LXV, 555; Instit. 1867, 333; N. Arch. ph. nat. XXX, 353; J. pharm. [4] VI, 331; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 156; Phil. Mag. [4] XXXIV, 540; Chem. News XVI, 285; Sill. Am. J. [2] XLV, 249.

Methylaldehyd.

einem lose aufsitzenden Kork die gleichfalls beinahe auf die Flüssigkeit reichende Platinspirale; mit dem dritten Hals endlich steht ein kleiner Kühlapparat in Verbindung. Das untere Ende der Kühlröhre ist in eine zweifach-tubulirte Vorlage eingepafst, welche ihrerseits wieder mit ein paar (Wasser enthaltenden) Waschflaschen zusammenhängt. Die letzte Waschflasche ist mit einem aspirirenden Wasserhahne in Verbindung, welcher durch das ganze System einen kräftigen Luftstrom saugt. Taucht man nun die Platinspirale glühend in die dreihalsige Flasche, so giebt sich schon nach einigen Augenblicken die flammenlose Verbrennung der Dämpfe des Methylalkohols durch einen stechenden, Nase und Augen reizenden Geruch zu erkennen; gleichzeitig erwärmt sich der ganze Apparat und nach kurzer Frist rinnen die ersten Tropfen in die Vorlage nieder. Die Bildung des Methylaldehyds ist nunmehr in vollem Gange und bei geeignet regulirtem Luftstrom läfst sich das Metall tagelang bei mäfsiger Rothgluth erhalten und man kann leicht 80 bis 100 Grm. eines an Methylaldehyd reichen Destillats gewinnen. Statt den Luftstrom durch einen Saughahn zu reguliren, kann man sich auch des Blasebalgs einer Glasbläserlampe bedienen, wobei indessen eine schwache Explosion eintreten kann. Die in der Vorlage sich sammelnde Flüssigkeit giebt, mit etwas Ammoniak und salpeters. Silber versetzt, beim Erwärmen einen schönen Silberspiegel; mit einigen Tropfen Kalilauge erhitzt wird sie gelb und es scheiden sich gelbbraune, nach Aldehydharz riechende Oeltropfen aus. Sättigt man dieselbe mit Schwefelwasserstoff, so trübt sie sich nach und nach unter Abscheidung eines schwach knoblauchartig riechenden Körpers, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit mit demselben Volum concentrirter Salzsäure löst und dann beim Erkalten als eine Masse verfilzter Nadeln wieder herauskrystallisirt. Diese Krystalle, deren Analyse der Formel $ЄH_2S$ entspricht, schmelzen bei 218°, verflüchtigen sich ohne Zersetzung und lösen sich sehr schwer in

siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Hofmann erwähnt selbst (1), dafs bei der Leichtigkeit, mit welcher die Aldehyde sich polymerisiren, die Frage über die wirkliche Existenz des Methylaldehyds und seine Beziehung zum Dioxymethylen an die Ermittelung seiner Dampfdichte geknüpft ist, um damit das Moleculargewicht festzustellen. Die Schwefelverbindung hat alle Eigenschaften des von Girard (2) durch Reduction von Schwefelkohlenstoff und von A. Husemann (3) durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Jodmethylen erhaltenen und als Dimethylensulfür bezeichneten Körpers. — E. Mulder (4) fand, dafs der (wahrscheinlich mit dem Keton der Ameisensäure identische) Methylaldehyd auch bei der trockenen Destillation von ameisens. Kalk sich bildet.

Essigsäure.

C. F. Richter (5) findet es zur Darstellung von reiner Essigsäure aus Holzessig vortheilhaft, diesen mit kohlens. Baryt und zuletzt mit Barythydrat zu sättigen. Das durch Abdampfen krystallisirt erhaltene Barytsalz zerfällt bei der Röstung zu Pulver, ohne Säure zu verlieren.

Essigs. Natron.

R. Böttger (6) machte einige Angaben über das Verhalten übersättigter Lösungen von essigs. Natron (7). Schmilzt man das krystallisirte Salz unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, giefst man diese Flüssigkeit in ein erwärmtes Kölbchen, das zu $^3/_4$ davon gefüllt wird, erhitzt dann zum Sieden und verschliefst sogleich mit einem Baumwollpfropf, so bewahrt sie ihren Zustand, wie es scheint, unbegrenzte Zeit, erstarrt aber bei der Berührung mit einem festen Körper augenblicklich unter sehr bedeutender, bis zu 40° betragender Temperaturzunahme.

(1) Vgl. auch Zeitschr. Chem. 1868, 255 und Bemerkungen von Geuther, Zeitschr. Chem. 1868, 159. — (2) Jahresber. f. 1856, 294. — (3) Jahresber. f. 1862, 434. — (4) Zeitschr. Chem. 1868, 265. — (5) Aus Deutsche Industriezeitung 1866, 333 in Dingl. pol. J. CLXXXII, 174; Bull. soc. chim. [2] VI, 493. — (6) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1865-66, 49; J. pr. Chem. CI, 288; Zeitschr. Chem. 1868, 96; Chem. Centr. 1868, 319; N. Repert. Pharm. XVI, 568; Bull. soc. chim. [2] VIII, 317. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1866, 305.

Aethylessigsäure.

Geuther (1) kommt bei einer kritischen Besprechung von Frankland und Duppa's synthetischen Untersuchungen über Aether (2) zu dem Ergebnifs, dafs die Aethylessigsäure dieser Chemiker von der Buttersäure und die Amylessigsäure von der Oenanthylsäure verschieden ist.

Cyanessigsäure.

Cyanessigsäure zerfällt, nach C. G. Wheeler (3), bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure in Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak, nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Cyanessigsäure}}{C_2H_2(CN)O_2} + H_2 + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}.$$

Th. Meves (4) untersuchte einige Salze der Cyanessigsäure. Die Säure selbst wurde erhalten durch Erhitzen von 250 Grm. monochloressigs. Aethyl mit einer Lösung von 300 Grm. Cyankalium in 1200 Grm. Wasser im Oelbade bis zum Verschwinden des Geruchs nach Blausäure, Verdampfen der genau neutralisirten dunkelbraunen Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volums, Abfiltriren des ausgeschiedenen schwarzen Niederschlags und wiederholtes Behandeln des nochmals verdampften und mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrats mit Aether. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen nach der Entfernung des Aethers die rohe Cyanessigsäure als dunkelbraune Flüssigkeit, welche (zur Entfernung von etwa gebildeter Malonsäure) mit kohlens. Bleioxyd behandelt, filtrirt und nach der Ausfällung des Blei's mit Schwefelwasserstoff zuerst im Wasserbad, schliefslich im Vacuum über Schwefelsäure verdampft wird. Die so erhaltene krystallisirte, nur noch weingelb gefärbte Cyanessigsäure bildet mit Metall-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. III, 295; Zeitschr. Chem. 1866, 439; Arch. Pharm. [2] CXXIX, 37. — (2) Jahresber. f. 1865, 304; ferner Chem. Soc. J. [2] IV, 395; J. pr. Chem. CI, 50; Chem. Centr. 1867, 193, 209. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 69; Bull. soc. chim. [2] VIII, 116. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 201; Zeitschr. Chem. 1867, 608; Bull. soc. chim. [2] IX, 473.

oxyden, mit Ausnahme des Silber- und Quecksilberoxyds, in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Untersucht wurden :

Cyanessigs.	Kali,	$\Theta_2H_2(\Theta N)K\Theta_2$, zerfliefslich.
„	Baryt,	$\Theta_2H_2(\Theta N)Ba\Theta_2$, nicht gut krystallisirbar.
„	Zink,	$\Theta_2H_2(\Theta N)Zn\Theta_2 + H_2\Theta$, undeutlich krystall.
„	Kupfer,	$\Theta_2H_2(\Theta N)Cu\Theta_2$, grüne Nadeln.
„	Silber,	$\Theta_2H_2(\Theta N)Ag\Theta_2$, schwefelgelber Niederschlag.
„	Quecksilber,	$\Theta_2H_2(\Theta N)Hg\Theta_2 + Hg_2\Theta$, weifses Pulver.
„	Blei,	$2\,\Theta_2H_2(\Theta N)Pb\Theta_2 + H_2\Theta$, spiefsige Krystalle.

Thiacetsäure.

Bringt man, nach A. Kekulé (1), essigs. Phenyl mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium zusammen, so tritt Erwärmung ein und durch Wasser wird dann Phenol ausgeschieden, während die Lösung thiacets. Kali enthält. Der doppelte Austausch findet also nicht nach der Gleichung I zwischen dem Metall des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums und dem Radical Phenyl statt, wie zu erwarten stand, wenn das Phenol eine den einatomigen Alkoholen völlig analoge Verbindung wäre, sondern sie erfolgt nach der Gleichung II, d. h. das Radical Acetyl tauscht seinen Platz gegen Wasserstoff aus :

Essigs. Phenol — Phenylsulfhydrat — Essigs. Kali

$$\text{I. } \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Essigs. Phenol — Phenol — Thiacets. Kali

$$\text{II. } \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}S.$$

Diese Reaction zeigt, dafs der Sauerstoff des Phenols mit dem Benzolrest Θ_6H_5 in Verbindung bleibt, und dafs bei den aromatischen Substanzen der Sauerstoff des Wasserrestes $H\Theta$ mit dem Kohlenstoff viel fester zusammenhängt, als bei den entsprechenden Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.

Kieselessigsäure-Anhydrid.

C. Friedel und A. Ladenburg (2) haben das dem

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 196; Bull. soc. chim. [2] VIII, 352. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 213; Compt. rend. LXIV, 84; J. pharm. [4] V, 349; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 174; Zeitschr. Chem. 1867, 110; J. pr. Chem. CI, 446; Chem. Centr. 1867, 741.

normalen kiesels. Aethyl, $Si(C_2H_5)_4O_4$, entsprechende Kieselessigsäure-Anhydrid, $Si(C_2H_3O)_4O_4$, dargestellt. Es entsteht bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Essigsäurehydrat oder Essigsäureanhydrid nach den Gleichungen :

Kieselessigsäure-Anhydrid.

$$SiCl_4 + 4\,C_2H_4O_2 = Si(C_2H_3O)_4O_4 + 4\,HCl.$$

$$SiCl_4 + 4\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = Si(C_2H_3O)_4O_4 + 4\,C_2H_3OCl.$$

Am besten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Eisessig und Essigsäureanhydrid mit etwas weniger als der theoretischen Menge Chlorsilicium in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr, so lange sich noch Salzsäure entwickelt. Beim Erkalten schiefst dann entweder sogleich oder nach einigen Stunden das Anhydrid in, wie es scheint, dem quadratischen System angehörenden Krystallen an. Es wird mit kleinen Mengen von wasser- und alkoholfreiem Aether gewaschen, schliefslich im Luftstrom getrocknet und bildet dann eine weifse krystallinische Masse, die an der Luft sehr rasch Wasser anzieht und sich damit unter heftigem Zischen in Essigsäure und gallertartige Kieselsäure zersetzt. Unter gewöhnlichem Druck zerfällt es bei 160 bis 170° in übergehendes Essigsäureanhydrid und rückständige, durch Kohle gefärbte Kieselsäure; unter einem Druck von 5 bis 6 Millimeter Quecksilber destillirt es dagegen bei 148° als weifse, bei 110° schmelzende, krystallinische Masse. Durch Alkohol wird es unter Bildung von essigs. Aethyl und Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zerlegt; in wasser- und alkoholfreiem Aether löst es sich leicht auf und krystallisirt daraus beim Erkalten; erhitzt man diese Lösung auf 200°, so findet eine Zersetzung in Essigsäureanhydrid und Kieselsäure statt. Mit trockenem Ammoniak entsteht Acetamid und Kieselsäure. Ein Aethylderivat des Kieselessigsäureanhydrids ist das von Friedel und Crafts (1) beschriebene kiesels. Acetyltriäthyl, $Si(C_2H_3O)(C_2H_5)_3O_4$. — Wendet man zur

(1) Jahresber. f. 1866, 491.

Darstellung des Anhydrids wasserhaltige Essigsäure an, so erhält man eine gallertartige Masse, welche vielleicht aus gemischten, den Polysiliciumsäuren entsprechenden Anhydriden besteht. — Beim Erhitzen von Dreifach-Chlorphosphor mit Essigsäureanhydrid entsteht ein weifses Pulver, welches aufser phosphoriger Säure und Essigsäure auch Chlor enthält und das bei stärkerem Erhitzen sich zersetzt; mit Chlortitan entsteht ebenfalls ein fester Körper. — Von der Existenz des Kieselessigsäureanhydrids ausgehend vermuthen Friedel und Ladenburg, dafs bei der von Broughton (1) beobachteten Bildung des Essigsäureanhydrids durch Erhitzen von trockenem essigs. Blei mit Schwefelkohlenstoff auf 160°, zuerst nach der Gleichung $CS_2 + 4\, C_2H_3PbO_2 = 2\, Pb_2S + C(C_2H_3O)_4O_4$ das dem orthokohlens. Aethyl entsprechende gemischte Anhydrid entstehe, welches dann bei der Temperatur der Reaction in Kohlensäure und Essigsäureanhydrid zerfalle.

Isopropessigsäure und Verwandtes.

E. Frankland und B. F. Duppa (2) haben Ihre synthetischen Untersuchungen über Aether (3) auch auf die Producte der Einwirkung von Natrium und Isopropyljodür auf essigs. Aethyl ausgedehnt. Erhitzt man die nach dem früher (4) angegebenen Verfahren erhaltenen natriumhaltigen Derivate des essigs. Aethyls 24 Stunden lang mit überschüssigem Isopropyljodür auf dem Wasserbade und destillirt sodann (nach Entfernung des unter 100° siedenden, aus essigs. Aethyl, Isopropyljodür und Isopropyläthyläther bestehenden Antheils) den Rückstand mit stark verdünnter Schwefelsäure, so geht mit den Wasserdämpfen ein süfs schmeckendes Oel über, welches, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt, in zwei Körper zerfällt, von denen der eine A bei etwa 200°, der andere

(1) Jahresber. f. 1863, 300. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 102; Compt. rend. LXIV, 249; Ann. ch. phys. [4] XI, 487; Zeitschr. Chem. 1867, 119; J. pr. Chem. CI, 50; Chem. Centr. 1867, 673. — (3) Jahresber. f. 1865, 304. — (4) Ebendaselbst.

B bei 135° siedet. Die Verbindung A ist *isopropaceton-kohlens. Aethyl*, $C_9H_{16}O_3$, welches, wie sich aus den folden Formeln ergiebt, mit dem in analoger Weise erhaltenen methaceton- und äthacetonkohlens. Aethyl homolog ist:

Isoprop-essigsäure und Verwandtes.

Methacetonkohlens. Aethyl	Aethacetonkohlens. Aethyl	Isopropacetonkohlens. Aethyl
$\begin{cases} CO(CH_3) \\ C(CH_3)H \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}$	$\begin{cases} CO(CH_3) \\ C(C_2H_5)H \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}$	$\begin{cases} CO(CH_3) \\ C(C_3H_7)H \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}$

Die Bildung des isopropacetonkohlens. Aethyls entspricht der Gleichung:

Natracetonkohlens. Aethyl + Isopropyljodür = Isopropacetonkohlens. Aethyl + NaJ.

$$\begin{cases} CO(CH_3) \\ CNaH \\ CO(C_2H_5O) \end{cases} + C_3H_7J = \begin{cases} CO(CH_3) \\ C(C_3H_7)H \\ CO(C_2H_5O) \end{cases} + NaJ.$$

Es ist eine farblose, etwas ölige, nach feuchtem Stroh riechende und scharf schmeckende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,98046 bei 0°, dem Siedepunkt 201° bei 0,7584 MM. Druck und der Dampfdichte 5,94 (ber. 5,92). Es löst sich nicht in Wasser, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether, wirkt nicht auf das polarisirte Licht und zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser unter Bildung von Kohlensäure, Alkohol und Isopropaceton:

Isopropacetonkohlens. Aethyl + 2 BaHO = Isopropaceton + ...

$$C_9H_{16}O_3 + 2\,BaHO = C_6H_{12}O + C_2H_6O + CBa_2O_3.$$

Das *Isopropaceton*, $C_6H_{12}O = C(C_3H_7)H_2, CO(CH_3)$, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von stark campherartigem Geruch, brennendem Geschmack, dem spec. Gew. 0,81892 bei 0°, dem Siedepunkt 114° bei 0,7584 MM. Druck und der Dampfdichte 3,455 (gefunden 3,48).

Es löst sich nur wenig in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether, reducirt nicht salpeters. Silber in der Siedehitze und verbindet sich mit zweifach-schwefligs. Natron zu einer weifsen Krystallmasse. Es ist isomer mit dem Methylvaleral (Siedepunkt 120°) und dem Aethylbutyral (Siedepunkt 128°). — Der bei 135° siedende An-

Isopropessigsäure und Verwandtes.

theil B besteht aus *isopropessigs. Aethyl*, $C_7H_{14}O_2$, dessen Bildung nach der Gleichung :

Natressigs. Aethyl		Isopropyl-jodür		Isopropessigs. Aethyl		
$\begin{cases} CNaH_2 \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}$	+	C_3H_7J	=	$\begin{cases} C(C_3H_7)H_2 \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}$	+	NaJ.

erfolgt. Es ist eine ölartige, kaum in Wasser lösliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,8882 bei 0°, 0,87166 bei 18°, dem Siedepunkt 134 bis 135° bei 0,7584 MM. Druck und der Dampfdichte 4,49 (gefunden 4,64). Es riecht genau wie das isomere valerians. Aethyl und wird durch alkoholische Kalilösung leicht unter Bildung von Isopropessigsäure, $C_5H_{10}O_2 = \begin{cases} C(C_3H_7)H_2 \\ CO(HO) \end{cases}$, zersetzt. Diese ist eine ölartige, in Wasser etwas lösliche, ganz wie die Valeriansäure aus Amylalkohol riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,95357 bei 0°, dem Siedepunkt 175° und der Dampfdichte 3,52 (gefunden 3,479). Das Silbersalz, $C_5H_9AgO_2$, bildet perlmutterglänzende, ziemlich lichtbeständige, bei 10° in 534 Th. Wasser lösliche Schuppen. Der einzige Unterschied, den die Isopropessigsäure von der Valeriansäure aus Amylalkohol zeigt, besteht darin, dafs die erstere optisch inactiv ist, während die aus linksdrehendem Amylalkohol bereitete Valeriansäure rechtsseitige Rotation zeigt. Frankland und Duppa halten es demnach für wahrscheinlich, dafs die von Wurtz untersuchte inactive Valeriansäure auch aus optisch unwirksamem Amylalkohol gewonnen war (1).

Aceton und Derivate.

E. Mulder (2) stellte einige Versuche an über das Verhalten der Umsetzungsproducte von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton, um die Constitution des von Hlasiwetz (3) als sulfocarbamins. Schwefelacetonyl-Schwe-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 498; f. 1855, 614. — (2) Aus Scheikund. Aanteekeningen I (Afl. 4), 176 in J. pr. Chem. CI, 401; Zeitschr. Chem. 1868, 52; Chem. Centr. 1868, 164; Bull. soc. chim. [2] IX, 219. — (3) Jahresber. f. 1850, 394.

Aceton und Derivate.

felcyanacetonyl, $2\,C_6H_{12}S, C_2H_4N_2S_3 + 4\,(C_3H_6, CNS)$, von Städeler (1) dagegen als das Sulfhydrat des Carbothiacetonins, $C_{10}H_{18}N_2S_2, H_2S$ betrachteten Körpers aufzuhellen. Die Umsetzungsproducte des Ammoniaks mit Schwefelkohlenstoff sind :

Sulfokohlens. Ammoniak	Sulfocarbamins. Ammoniak	Schwefelcyan-ammonium
$CS_2(NH_4)_2S$	$CH_2(NH_4)NS_2$	$CN(NH_4)S$.

Schwefelcyanammonium ist ohne Einwirkung auf das Aceton; snlfocarbamins. Ammoniak erzeugt damit einen neuen, unten erwähnten Körper, mittelst sulfokohlens. Ammoniak und Aceton bildet sich dagegen die von Hlasiwetz beschriebene Verbindung. Mulder betrachtet nun diese letztere in Uebereinstimmung mit ihrem Verhalten als *sulfokohlens. Acetonin* (trisulfokohlens. Acetonium oder Schwefelkohlenstoff-Schwefelacetonium) $C_{10}H_{20}N_2S_3 = CS_2(C_9H_{20}N_2)S$ und die Bildung desselben erklärte sich dann aus der Gleichung :

Sulfokohlens. Ammoniak — Aceton — Sulfokohlens. Acetonin

$$CS_2(NH_4)_2S + 3\,C_3H_6O = CS_2(C_9H_{20}N_2)S + 3\,H_2O$$

Das sulfokohlens. Acetonin löst sich in Aceton und in Alkohol und zeigt in der alkoholischen Lösung die Reactionen eines sulfokohlens. Salzes. Beim Erhitzen mit Wasser oder Ammoniak entsteht, neben Zersetzungsproducten des Acetons, auch Schwefelcyanammonium. Bei der Behandlung mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich kein Schwefelwasserstoff; erwärmt man aber, so entsteht ein Acetoninsalz, nach der Gleichung :

Sulfokohlens. Acetonin — Salzs. Acetonin

$$CS_2(C_9H_{20}N_2)S + 2\,HCl = C_9H_{18}N_2, 2\,HCl + H_2S + CS_2.$$

Mulder überzeugte sich ferner, dafs bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton etwas Acetonin entsteht.

(1) Jahresber. f. 1858, 399.

Aceton und Derivate.

Durch Zerlegung des sulfokohlens. Acetonins mit Salzsäure wurde salzs. Acetonin, $G_9H_{18}N_2, 2HCl + H_2O$, als amorphe Masse erhalten, welche mit Platinchlorid ein krystallisirbares, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Platinsalz bildet. Das in analoger Weise erhaltene *oxals. Acetonin*, G_2O_4, $G_9H_{20}N_2 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in ziemlich grofsen Prismen. Schüttelt man die wässerige Lösung eines Acetoninsalzes unter Zusatz von Kali mit Aether, so hinterläfst der letztere nicht reines Acetonin, sondern eine gelbliche, alkalisch reagirende, leicht zersetzbare Flüssigkeit. — Bei der Einwirkung von sulfocarbamins. Ammoniak auf Aceton bildet sich, nach Mulder, in Wasser unlösliches *sulfocarbamins. Acetonin*, $2GH_2NS_2$, $G_9H_{20}N_2$, entsprechend der Gleichung :

Sulfocarbamins. Ammoniak — Aceton — Sulfocarbamins. Acetonin

$$2[GH_2(NH_4)NS_2] + 3G_3H_6O = 2GH_2NS_2, G_9H_{20}N_2 + 3H_2O.$$

Auch das Carbothialdin und der von Quadrat (1) als Schwefelcyanbenzoyl beschriebene Körper, G_8H_5NS, sind, wie Mulder vorläufig andeutet, nach Bildung und Verhalten als sulfocarbamins. Salze zu betrachten.

Dijodaceton.

Beim gelinden Erwärmen von Aceton mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Chlorjod bildet sich, nach M. Simpson (2), *Dijodaceton*, $G_3H_4J_2O$, nach der Gleichung :

Aceton — Dijodaceton

$$G_3H_6O + 2ClJ = G_3H_4J_2O + 2HCl.$$

Sobald die Temperatur des Gemisches 70° erreicht hat, scheidet sich das Dijodaceton unter heftiger Einwirkung als dunkles Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser und verdünntem Kali über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet wird. Es ist ein schweres, strohgelbes, durch Abscheidung von Jod sich bald roth färbendes Oel,

(1) Jahresber. f. 1849, 433. — (2) Laboratory I, 79; Zeitschr. Chem. 1867, 375; J. pr. Chem. CII, 380; Chem. Centr. 1868, 495; Bull. soc. chim. [2] VIII, 349.

welches beifsend schmeckt und riecht und die Haut angreift. Beim Erhitzen mit Cyansilber bildet sich kein Dicyanaceton, sondern Acroleïn als Hauptproduct.

Methylamyl- und Methyläthylaceton.

A. Popoff (1) überzeugte sich, im weiteren Verfolg Seiner Versuche über die Isomerie der Acetone (2), dafs das *Methylamylaceton*, $G_7H_{14}\Theta$ = GH_3, $G\Theta$, G_5H_{11}, gleichgültig ob es mittelst Chlorcaproyl und Zinkmethyl oder mittelst Chloracetyl und Zinkamyl dargestellt wurde, bei der Oxydation mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure nur Valeriansäure und Essigsäure und zwar beide Säuren in demselben relativen Verhältnifs liefert. — Eben so hat *Methyläthylaceton*, $G_4H_8\Theta$ = GH_3, $G\Theta$, G_2H_5, sei es durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkmethyl oder mittelst Chloracetyl und Zinkäthyl dargestellt, denselben acetonartigen Geruch, den gleichen Siedepunkt (79,5 bis 81°), das gleiche spec. Gewicht (0,824 bei 0°) und dieselbe Ausdehnung. Beide liefern als Oxydationsproduct nur Essigsäure.

Säuren mit 3 Atomen Kohlenstoff. Chlor- und Jodpropionsäuren.

H. Wichelhaus (3) hat die Kenntnifs der Beziehungen zwischen den verschiedenen Säuren mit drei Atomen Kohlenstoff (G) durch experimentale Beiträge erweitert. Er fand zunächst, dafs die aus Glycerinsäure durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor entstehende Chlorpropionsäure nicht identisch ist mit jener, welche aus Lactylchlorid erhalten wird. Die erstere kann zweckmäfsig so dargestellt werden, dafs man ein glycerins. Salz unmittelbar mit 3 Mol. Fünffach-Chlorphosphor behandelt, nach der Beendigung der leicht eintretenden Reaction die Hauptmasse des Phosphoroxychlorides abdestillirt (wobei das Säurechlorid im Rückstand bleibt), die Retorte alsdann mit

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 283; Zeitschr. Chem. 1867, 683; Bull. soc. chim. [2] IX, 471. — (2) Jahresber. f. 1865, 314. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 1; CXLIV, 351; Zeitschr. Chem. 1867, 469; 1868, 180; Chem. Centr. 1867, 865; 1868, 219; Ann. ch. phys. [4] XII, 486; XIII, 507; Bull. soc. chim. [2] IX, 138; X, 131.

Chlor- und Jodpropionsäuren.

einem aufwärts gerichteten Kühler verbindet, allmälig absoluten Alkohol zufliefsen läfst, hierauf das phosphors. Salz abfiltrirt und aus der alkoholischen Lösung nach 24 stündigem Stehen den Chlorpropionsäureäther durch Kochsalzlösung ausfällt. Man befreit denselben durch Waschen mit Wasser von Phosphorsäureäther, rectificirt ihn nach dem Trocknen und erhält daraus durch Zersetzung mit Barythydrat das Barytsalz, aus welchem durch Schwefelsäure die Säure abgeschieden und der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Wichelhaus bezeichnet diese Säure als β Chlorpropionsäure, die von der Milchsäure sich ableitende als α Chlorpropionsäure und giebt als Ausdruck ihrer Constitution die Formeln :

α Chlorpropionsäure	β Chlorpropionsäure
$ӨH_3-ӨHCl-ӨӨ_2H$	$ӨH_2Cl-ӨH_2-ӨӨ_2H$.

Die characteristischen Unterschiede in den Eigenschaften beider Säuren sind die folgenden. Die α Chlorpropionsäure bleibt bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung als dicker Syrup von scharfem Geruch zurück. Sie bildet ein flüssiges Chlorid. Ihr Aethyläther siedet bei 144°. Bei der Behandlung mit Silberoxyd wird sie leicht unter Bildung von Milchsäure zersetzt; auch das Barytsalz zerfällt bei dem Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade. Mit überschüssigem Silberoxyd gekocht bildet sie Essigsäure und wahrscheinlich Ameisensäure. Die β Chlorpropionsäure bildet faserige büschelförmig vereinigte Krystalle von Kreosotgeruch, bei 65° schmelzbar und flüchtig. Ihr Chlorid ist krystallinisch. Der Aethyläther siedet zwischen 150 und 160°. Das Barytsalz wird durch Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade in glänzenden Schuppen und Blättern krystallisirt erhalten. Von Silberoxyd wird sie nur schwierig zerlegt; mit überschüssigem Oxyd erhitzt bildet sie unter reichlicher Abscheidung von metallischem Silber eine neue, mit der Malonsäure isomere aber einbasische Säure, $Ө_3H_4Ө_4$, welche Wichelhaus

Chlor- und Jodpropionsäuren.

Carbacetoxylsäure nennt. Filtrirt man die Lösung, wenn nach längerem Erhitzen durch Natriumamalgam kein Chlorsilber mehr aus derselben gefällt wird, so liefert sie durch Verdampfen das in büschelförmig gruppirten stahlgrauen glänzenden Nadeln krystallisirende Silbersalz, $\mathrm{C_3H_3AgO_4}$, das bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Die Carbacetoxylsäure wird aus der Lösung des Silbersalzes durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und bleibt nach dem Verdunsten als gelblicher leicht löslicher Syrup vom Geruch der niederen Fettsäuren zurück. Das Barytsalz krystallisirt in kugeligen Warzen, das Zinksalz in glänzenden Schuppen, das Bleisalz in Krusten; das Ammoniaksalz ist zerfliefslich. Die Bildung der Carbacetoxylsäure aus der β Chlorpropionsäure erfolgt nach der Gleichung:

Chlorpropionsäure — Carbacetoxyls. Silber

$$\mathrm{C_3H_5ClO_2 + 3\,Ag_2O = C_3H_3AgO_4 + AgCl + 2\,Ag_2 + H_2O}.$$

Durch nascirenden Wasserstoff geht sie in Glycerinsäure über. Mit wässeriger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf mindestens 200° erhitzt, wird sie unter Abscheidung von Jod zu Brenztraubensäure reducirt.

Analoge Unterschiede wie zwischen den beiden Chlorpropionsäuren, fand Wichelhaus auch zwischen der Jodpropionsäure, die aus Glycerinsäure (1), und jener, die aus Milchsäure erhalten wird. Die letztere oder α Jodpropionsäure stellte Wichelhaus dar durch Digestion von syrupdicker Milchsäure mit 1 Mol. Zweifach-Jodphosphor, Eintragen der Mischung nach Beendigung der leicht erfolgenden Reaction in Wasser, Schütteln der Lösung mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung. Die Säure bleibt als in Wasser kaum lösliches Oel zurück, während die aus der Glycerinsäure dargestellte β Jodpropionsäure leicht und schön krystallisirt.

(1) Jahresber. f. 1861, 668; f. 1862, 244; f. 1864, 370.

β Jodpropionsäure eignet sich besser als die β Chlorpropionsäure zu weiteren Umsetzungen. Verwandelt man das aus der β Jodpropionsäure durch Kochen mit nicht überschüssigem Silberoxyd dargestellte Silbersalz in das Zinksalz, so krystallisirt bei dem Verdunsten der Lösung zwar zuerst gewöhnliches milchs. Zinkoxyd, die Mutterlauge setzt aber nach längerer Zeit in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krusten ab, welche annähernd die Zusammensetzung des Zinksalzes der Fleischmilchsäure haben. Die letztere betrachtet Wichelhaus als das primitive, von der β Jodpropionsäure sich ableitende Product, welches durch längeres Kochen mit Silberoxyd theilweise in die gewöhnliche Milchsäure überging; Er folgert, dafs die α Chlor- und Jodpropionsäure der gewöhnlichen, β Chlor- und Jodpropionsäure der Fleischmilchsäure in ihrer Constitution entsprechen.

Milchsäure.

Der Versuch, die Milchsäure — durch Einführung von Brom und nachherigen Ersatz desselben durch Hydroxyl — in Glycerinsäure umzuwandeln, ergab Wichelhaus ein negatives Resultat. Setzt man einer ätherischen Milchsäurelösung 2 Aeq. Brom (wegen der heftigen Einwirkung unter guter Abkühlung) zu und erwärmt man die Mischung zuletzt in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben im Wasserbade, so vollendet sich die Reaction langsam unter massenhafter Entwickelung von Bromwasserstoff. Aus der erkalteten flüssigen Mischung, welche sich selbst überlassen Krystalle abscheidet, fällt Zusatz von Wasser eine ölige, allmälig krystallinisch erstarrende Substanz, während gewöhnliche Milchsäure gelöst bleibt. Der krystallinische Körper ist neutral, von angenehmem aromatischem Geruch; er schmilzt bei 83 bis 85° und erstarrt gegen 70°; in Aether löst er sich leicht und krystallisirt aus der Lösung in grofsen spitzen rhombischen Säulen. Seinen bedeutenden (68 pC. betragenden) Bromgehalt giebt er nicht an kalte Kalilauge und auch bei dem Erhitzen mit essigs. Kali nur theilweise ab. Durch Silberoxyd und

essigs. Silber, sowie durch Natriumamalgam wird er unter Bildung von in Wasser löslichen noch nicht näher untersuchten Producten zersetzt.

Acrylsäure.

Bezüglich der Acrylsäure fand Wichelhaus, dafs dieselbe in wässeriger Lösung 1 Mol. Brom aufnimmt, und dafs die gebildete, nur durch langsames Verdunsten krystallisirt zu erhaltende Bibrompropionsäure bei der Aufbewahrung unter Entwickelung von Bromwasserstoff verharzt. Der Bromgehalt wird derselben durch Kochen mit Barythydrat ebenfalls nur theilweise und selbst durch Silberoxyd nur bei anhaltender Einwirkung vollständig entzogen.

Brenztraubensäure.

Brenztraubensäure, $Ɛ_3H_4Θ_3$, zeigt nach demselben Chemiker nicht das Verhalten einer Oxysäure. Versetzt man die destillirte reine Säure (1) mit überschüssigem Fünffach-Chlorphosphor und erhitzt man die Mischung, nachdem sich Phosphoroxychlorid gebildet hat, einige Zeit zum Kochen, so giebt sie nach dem Erkalten in Wasser eingetragen, an dieses nur gewöhnliche (durch Kochen veränderte) Brenztraubensäure ab, die der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden kann. Die Brenztraubensäure enthält demnach keinen alkoholischen Wasserstoff. Wichelhaus betrachtet sie mit der Constitutionsformel $ƐH_3 - ƐΘ - ƐHΘ_2$ als Carbacetylsäure und mit der Glyoxalsäure, $H - ƐΘ - ƐHΘ_2$ homolog.

Glycerinsäure.

Derselbe Chemiker hat ferner ohne Erfolg die Darstellung von gebromter Glycerinsäure versucht. Erwärmt man die ätherische Lösung der Säure mit 1 Mol. Brom im Wasserbade, so findet keine Einwirkung statt; im geschlossenen Rohr bei 100° wird die Glycerinsäure unter Kohlensäurebildung zerstört. — Wichelhaus erörtert schliefslich auf Grund dieser und der bereits bekannten Thatsachen die Constitution und die gegenseitigen Beziehungen der Säuren

(1) Bei der Darstellung der Brenztraubensäure aus Weinsäure fand Wichelhaus schliefsliches starkes, über 220° gehendes Erhitzen nothwendig, um die gebildete Säure zu destilliren.

mit drei Atomen Kohlenstoff und drückt dieselben durch folgende Formeln aus :

Acrylsäure	Propionsäure	Fleischmilchsäure	Malonsäure
CH_2	CH_3	$CH_2 . OH$	CO_2H
CH	CH_2	CH_2	CH_2
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H
	Milchsäure	Glycerinsäure	Tartronsäure
	CH_3	$CH_2 . OH$	CO_2H
	$CH . OH$	$CH . OH$	$CH . OH$
	CO_2H	CO_2H	CO_2H
	Brenztraubensäure	Carbacetoxylsäure	Mesoxalsäure
	CH_3	$CH_2 . OH$	CO_2H
	CO	CO	CO
	CO_2H	CO_2H	CO_2H.

Acroleïn. Nach A. Claus (1) bildet sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Acroleïn neben der früher (2) beschriebenen Hexacrolsäure auch etwas Acrylsäure. Die mit Acroleïn gesättigte wässerige oder alkoholische Kalilösung läſst beim Uebersättigen mit Schwefelsäure unreine Hexacrolsäure in braunen Flocken fallen und bei wiederholter Destillation des Filtrats mit Wasser geht eine verdünnte Lösung von Acrylsäure über, aus welcher man durch Neutralisiren mit kohlens. Blei das in sternförmig gruppirten Nadeln anschieſsende Bleisalz gewinnen kann. — Durch Natriumamalgam wird die Hexacrolsäure bei Gegenwart von Wasser nicht verändert.

Monochlorvaleriansäure. Bringt man, nach W. Schlebusch (3), 1 Mol. valerians. Natron mit 1 Mol. unterchloriger Säure (durch Schütteln von in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd im Chlorstrom erhalten) in wässeriger Lösung und vor Licht und Wärme geschützt zusammen, so ist unter Bildung von Monochlorvaleriansäure nach einigen Tagen die unterchlorige vollständig verschwunden :

(1) Ber. der naturf. Ges. in Freiburg i. Br. 1867; Zeitschr. Chem. 1868, 156; J. pr. Chem. CIII, 51. — (2) Jahresber. f. 1862, 246. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 322; Zeitschr. Chem. 1867, 221; J. pr. Chem. CII, 313; Chem. Centr. 1867, 815; Bull. soc. chim. [2] VIII, 441; Phil. Mag. [4] XXXV, 511.

Monochlor-valeriansäure.

Valeriansäure			Monochlorvaleriansäure		
$C_5H_{10}O_2$	+	ClHO	=	$C_5H_9ClO_2$	+ H_2O.

Befreit man die vom Quecksilberoxychlorid abfiltrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff von dem Gehalt an Quecksilber, und schüttelt sie nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Aether, so hinterläfst der letztere beim Verdunsten ein hellgelbes, scharf riechendes Oel, welches aus Monochlorvaleriansäure, etwas Wasser und wechselnden Mengen unveränderter Valeriansäure besteht. Die Trennung beider Säuren läfst sich durch fractionirte Destillation nicht bewerkstelligen, da die Monochlorvaleriansäure sich dabei gröfstentheils zersetzt. Läfst man eine Lösung von unterchlorigs. Natron mit valerians. Natron einige Wochen zusammenstehen, bis keine unterchlorige Säure mehr nachweisbar ist, so läfst sich der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Aether ebenfalls Monochlorvaleriansäure entziehen. — Schlebusch hat auch über die schon von Clark und Fittig (1) beschriebene Valerolactinsäure (Oxyvaleriansäure) einige Angaben gemacht. Digerirt man das Säuregemisch von Chlorvaleriansäure und Valeriansäure mit wenig Wasser und überschüssigem Aetzbaryt einige Stunden im Wasserbad, fügt dann Wasser hinzu und entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, so hinterläfst das Filtrat bräunlich gefärbte, syrupartige Valerolactinsäure, die durch Thierkohle zu reinigen ist. *Valerolactins. Baryt*, $C_5H_9BaO_3$, erhält man durch Sättigen der Säure mit Barytwasser, Entfernen des Barytüberschusses mit Kohlensäure und Verdampfen des Filtrats als amorphe hellgelbliche Masse. *Valerolactins. Kupfer*, $2\,C_5H_9CuO_3 + H_2O$, wird durch Zersetzung des Barytsalzes mit Kupfervitriol in grünen, unter dem Mikroscop als vierseitige Platten erscheinenden Kryställchen erhalten. *Valerolactins. Silber*, $C_5H_9AgO_3$, bildet sich durch Digestion der Säure mit frisch gefälltem

(1) Jahresber. f. 1866, 318.

Silberoxyd als in kaltem Wasser schwer lösliches, undeutlich krystallisirtes Salz. *Butalanin* (Amidovaleriansäure), $C_5H_{11}NO_2$, entsteht beim mehrstündigen Erhitzen einer mit trockenem Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung der Chlorvaleriansäure. — Aus Essigsäure bildet sich bei Einwirkung von unterchloriger Säure nur wenig einer gechlorten Säure.

Palmitinsäure.

Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf palmitins. Natron bildet sich, nach W. Schlebusch (1), ein gelbes, chlorhaltiges Oel, aus dem durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung ein aus Alkohol in platten Warzen sich abscheidendes Zersetzungsproduct erhalten werden kann. Das chlorhaltige Oel scheint nach einer vorläufigen Analyse *Dichlorpalmitinsäure* zu sein:

$$\underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2} + 2\,ClHO = \underset{\text{Dichlorpalmitinsäure}}{C_{16}H_{30}Cl_2O_2} + 2\,H_2O.$$

Ricinölsäure.

K. Ulrich (2) untersuchte verschiedene Derivate der Ricinölsäure. Die Säure wurde erhalten durch Behandeln des Bleisalzes mit 90 procentigem Alkohol, Abdestilliren des meisten Alkohols aus dem Filtrat, Zersetzen des hierbei gelöst bleibenden Theils mit Salzsäure, Fällen der vom Chlorblei abfiltrirten und mit Ammoniak neutralisirten Lösung mittelst Chlorbaryum, und Zerlegung des aus Alkohol umkrystallisirten Barytsalzes mittelst Salzsäure. — Bei der Einwirkung von 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Ricinölsäure in der Kälte entsteht, nach der Gleichung $C_{18}H_{34}O_3 + 2\,PCl_5 = C_{18}H_{32}Cl_2O + 2\,POCl_3 + 2\,HCl$, ein schweres Oel, welches durch Wasser langsam zersetzt wird, indem eine leicht bewegliche, scharf riechende und auf Wasser schwimmende Flüssigkeit sich bildet, deren Chlorgehalt der Formel $C_{18}H_{33}ClO_2$ entspricht. Aus dieser entsteht durch Behandlung mit alkoholischer

(1) In der S. 404 angef. Abhandlung. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 545; Bull. soc. chim. [2] IX, 225.

Ricinölsäure.

Kalilauge (aber nicht durch Natriumamalgam) ein fast chlorfreies dickflüssiges Oel von den Eigenschaften der Ricinölsäure. — *Ricinölsäuredibromid*, $\text{Є}_{18}H_{34}Br_2\text{Θ}_3$, erhält man durch allmäliges Vermischen der abgekühlten Säure mit 1 Mol. Brom und Reinigen des Products durch Verseifung mit schwacher Kalilauge als Anfangs farbloses, dann gelbbraunes, schweres, nicht in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel, in welchem der Bromgehalt sich nicht durch Wasserstoff ersetzen läfst. Das Kali- und Ammoniaksalz sind in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, die anderen Salze sind zähe klebrige Massen. Mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Kalihydrat zersetzt sich das Ricinölsäuredibromid unter lebhafter Einwirkung in Bromkalium und *Monobromricinölsäure*, $\text{Є}_{18}H_{33}Br\text{Θ}_3$, welche durch Salzsäure als gelblich gefärbtes, klares Oel abgeschieden wird. Sie verändert sich nicht bei 100°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet mit Kali oder Ammoniak in wenig Wasser lösliche Seifen. Erhitzt man die Monobromricinölsäure mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Kalihydrat etwa 8 Stunden lang auf 80°, so entsteht *Ricinstearolsäure*, $\text{Є}_{18}H_{32}\text{Θ}_3$. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet diese Säure farblose Nadelbüschel oder grofse Warzen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, verflüchtigt sich ohne Zersetzung und verseift sich leicht mit Alkalien. Das in feinen Nadeln krystallisirende, leicht in Wasser lösliche Ammoniaksalz verliert beim Kochen der Lösung nach und nach den ganzen Gehalt an Ammoniak; das ebenfalls leicht lösliche Kalisalz krystallisirt in feinen Nadeln oder als blätterige Masse, das Barytsalz, $\text{Є}_{18}H_{31}Ba\text{Θ}_3$, ist ein in Aether unlöslicher, aus Alkohol in Blättchen krystallisirender Niederschlag, der bei 135° schmilzt; das Silbersalz, $\text{Є}_{18}H_{31}Ag\text{Θ}_3$, ein körniger Niederschlag, der durch heifsen Alkohol allmälig zersetzt wird. — Beim Vermischen von abgekühlter Monobromricinölsäure mit etwa 1 Mol. Brom entsteht ein gelbes,

Ricinölsäure. dickflüssiges, leicht zersetzbares Oel — wahrscheinlich Monobromricinölsäuredibromid — welches durch alkoholische Kalilauge unter Rückbildung der einfach-gebromten Säure leicht zersetzt wird. — *Ricinelaïdinsäure*, $C_{18}H_{34}O_3$, erhält man durch Erhitzen von Ricinölsäure mit reiner Salpetersäure, bis sich rothe Dämpfe entwickeln, rasches Abkühlen in kaltem Wasser und Umkrystallisiren der erstarrten, abgepreſsten Säure aus Alkohol. Sie schmilzt bei 50° und krystallisirt in büschelförmig vereinigten, weichen Nadeln. Mit Brom verbindet sie sich ohne Gasentwickelung zu ölartigem, allmälig sich färbendem *Ricinelaïdinsäuredibromid*, $C_{18}H_{34}Br_2O_3$, welches durch alkoholische Kalilauge schon in der Kälte unter Bildung von ölartiger *Monobromricinelaïdinsäure*, $C_{18}H_{33}BrO_3$, zersetzt wird. Beim Erhitzen dieser letzteren mit alkoholischer Kalilauge bildet sich, neben Bromkalium, eine feste, bei 71° schmelzbare und aus Alkohol in kurzen Nadeln anschieſsende und von der Ricinstearolsäure verschiedene Säure. — *Ricinstearolsäuredibromid*, $C_{18}H_{32}Br_2O_3$, entsteht als dickflüssiges, gelbliches Oel beim allmäligen Vermischen von abgekühlter Ricinstearolsäure mit 1 Mol. Brom; beim Stehen des Products mit überschüssigem Brom bildet sich *Ricinstearolsäuretetrabromid*, $C_{18}H_{32}Br_4O_3$, als schweres, leicht zersetzbares Oel; das Dibromid wird durch alkoholische Kalilauge erst bei 150° (das Tetrabromid theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur) zersetzt, indem (nach Caprylalkohol riechende) Ricinstearolsäure entsteht. — *Ricinstearoxylsäure*, $C_{18}H_{32}O_4$, erhält man durch längeres Erhitzen von Ricinstearolsäure mit $1^1/_2$ Th. frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd, Zersetzen des gebildeten Silbersalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren der durch Aether ausgezogenen Säure. Sie krystallisirt aus Alkohol in baumförmig gruppirten Nadeln, schmilzt bei 78°, erstarrt zu einer harten alabasterähnlichen Masse und verseift sich leicht mit Alkalien. Das Ammoniaksalz krystallisirt in ringförmig gruppirten, in Alkohol löslichen Nadeln; das

Silbersalz, $C_{18}H_{31}AgO_3$, ist ein körniger, durch heifsen Alkohol zersetzbarer Niederschlag; das Barytsalz, $C_{18}H_{31}BaO_3$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als Gallerte ab. Von der isomeren Stearoxylsäure unterscheidet sich die Ricinstearoxylsäure dadurch, dafs sie sich mit Brom ohne Gasentwickelung verbindet. — Beim längeren Erhitzen von Ricinölsäuredibromid mit Silberoxyd und Wasser auf 100° bildete sich, neben etwas Caprylalkohol, ein der mittelst Salzsäure zersetzten Masse durch Aether entziehbares, gelbes, rancid riechendes Oel, aus welchem sich bei 78° schmelzende Ricinstearoxylsäure abscheiden liefs.

Benzoësäure und Derivate.

Benzoës. Aethyl wird, nach R. H. Smith (1), bei mehrstündiger Digestion mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure bei 100° zu Benzoësäure und Essigsäure oxydirt. Benzoës. Methyl liefert unter denselben Umständen Benzoësäure, Kohlensäure und Ameisensäure.

Bromamidobenzoësäure.

Die mit möglichst starker Salpetersäure in gelinder Wärme aus der Brombenzoësäure erhaltenen Bromnitrobenzoësäuren lassen sich nach H. Hübner und F. Mecker (2) am leichtesten durch wiederholte Behandlung mit einer zur Lösung unzureichenden Menge siedenden Wassers, bis der unlösliche Theil unter Wasser nicht mehr schmilzt, trennen. Die von der bei 140° schmelzenden Säure sich ableitenden Verbindungen bezeichnen Sie mit β, die von der unlöslichen, bei 248° schmelzenden Säure abstammenden mit α. — Die α *Bromamidobenzoësäure*, $C_7H_4Br(NH_2)O_2$, erhält man am besten durch Behandlung von α Bromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure. Sie bildet kleine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 171 bis 172° (und nicht wie früher (3) angegeben, bei 160 bis 162°) liegt. Die aus der α Bromnitrobenzoësäure durch Einwirkung von über-

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 131; Chem. Centr. 1867, 1008. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 564; Bull. soc. chim. [2] IX, 328. — (3) Jahresber. f. 1866, 347.

Bromamidobenzoësäure. schüssigem Zinn und Salzsäure entstehende, aus dem krystallisirbaren Silbersalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Amidobenzoësäure, $G_7H_5(NH_2)\Theta_2$, krystallisirt aus Wasser in langen starken Nadeln von dem Schmelzpunkt 142 bis 145°; die wässerige Lösung giebt mit essigs. Kupfer einen blafsgrünen, unlöslichen und mit essigs. Blei einen krystallinischen, löslichen Niederschlag. — Die in entsprechender Weise aus der β Bromnitrobenzoësäure erhaltene *β Bromamidobenzoësäure* krystallisirt in langen, sehr schwerlöslichen Nadeln von dem Schmelzpunkt 202 bis 204°; die am besten mittelst Natriumamalgam aus der β Bromnitrobenzoësäure gewonnene Amidobenzoësäure ist von der entsprechenden α Säure nicht verschieden. — In einer weiteren Mittheilung, bezüglich deren Einzelnheiten wir auf die Abhandlung verweisen müssen, zeigen H. Hübner und R. Biedermann (1), dafs die Amidobenzoësäuren, welche aus Nitrobenzoësäure, aus Parachlornitrobenzoësäure oder aus Chlornitrosalylsäure erhalten werden, unter sich, wie auch nach den Eigenschaften ihrer Verbindungen identisch sind. Sie krystallisiren in Nadelwarzen und schmelzen bei 172 bis 174°; die Schwefelsäureverbindung enthält 1 Mol. Wasser und schmilzt wasserhaltig bei 230°, wasserfrei bei 225°; das Barytsalz enthält 4 Mol. Wasser und ist leicht löslich. — Die Paraamidobenzoësäure von Beilstein, Wilbrand und Fischer (2) krystallisirt dagegen in haarfeinen Nadeln und schmilzt bei 187°, die Anthranilsäure (Amidosalylsäure) bildet flache Säulen oder Blättchen, schmilzt bei 144 bis 145° und das schwerlösliche Barytsalz ist wasserfrei.

Cyanamidobenzoësäure. P. Griefs (3) hat nach einer vorläufigen Notiz die Einwirkung des Cyans auf Amidobenzoësäure näher untersucht. Sättigt man eine kalte alkoholische Lösung von

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 567; ausf. Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 257. — (2) Jahresber. f. 1863, 340 f. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 533; Bull. soc. chim. IX, [2] 59.

Cyanamidobenzoësäure.

Amidobenzoësäure mit Cyangas, so bildet sich ein hochgelber krystallinischer Niederschlag, welcher aus der schon früher (1) beschriebenen Cyanamidobenzoësäure, $C_7H_5(NH_2)O_2$, 2 CN, besteht. Die davon abfiltrirte alkoholische Mutterlauge setzt nun bei mehrwöchentlichem Stehen einen weifsen krystallinischen Niederschlag ab, der ein Gemenge von zwei durch Auskochen mit Wasser trennbaren Verbindungen ist. Der in Wasser lösliche Theil krystallisirt beim Erkalten in weifsen Nadeln; er wird zur weiteren Reinigung in heifser verdünnter Salzsäure gelöst, die mit Thierkohle entfärbte Lösung mit Ammoniak bis zum Wiederverschwinden des Niederschlags und dann mit Essigsäure versetzt, wo die neue Verbindung als amorphe, nach und nach krystallinisch werdende Masse niederfällt. Sie läfst sich mit der Formel $C_{15}H_{13}N_3O_4 = C_{14}H_{13}(CN)N_2O_4$ als ein Doppelmolecül Amidobenzoësäure betrachten, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Cyan ersetzt ist. Sie verbindet sich wie die Amidobenzoësäure mit Säuren und mit Basen; das Barytsalz, $C_{15}H_{12}BaN_3O_4$, krystallisirt in weifsen, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln; das salzs. Salz, $C_{15}H_{13}N_3O_4$, HCl, bildet in Wasser leicht, in Salzsäure sehr schwer lösliche körnige oder nadelförmige Krystalle; das Platinsalz, $C_{15}H_{13}N_3O_4$, HCl, $PtCl_2$, krystallisirt in schwerlöslichen Warzen. — Die zweite der oben erwähnten Verbindungen bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, deren Zusammensetzung $C_{20}H_{30}N_4O_9 = 2[C_7H_5(C_2H_5, CN)NO_2] + 5 H_2O$ auf ein Cyanäthylsubstitutionsproduct der Amidobenzoësäure deutet; das Platinsalz, $C_{20}H_{30}N_2O_9$, HCl, $PtCl_2$, krystallisirt in gelben Blättchen. Die Lösung der Verbindung in verdünnten Säuren oder Alkalien wird erst beim Erwärmen unter Abscheidung einer Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2O_8$ zersetzt (2).

(1) Jahresber. f. 1860, 300. — (2) Diese (schon im Jahresber. f. 1866, 351 erwähnte) Säure bildet sich demnach nicht, wie Griefs früher

Diazobenzoësäureimid.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von P. Griefs (1) zerfällt das Diazobenzoësäureperbromid (2) beim Eintragen in wässeriges Ammoniak unter Bildung einer neuen als *Diazobenzoësäureimid* bezeichneten Verbindung, nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Perbromid}}{C_7H_4N_2O_2, HBr, Br_2} + 4NH_3 = \underset{\text{Diazobenzoësäureimid}}{C_7H_5N_3O_2} + 3NH_4Br.$$

Das Diazobenzoësäureimid, $C_7H_5N_3O_2 = \left.\begin{matrix}(C_7H_4N_2O_2)'' \\ H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in fast weifsen dünnen Blättchen, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in siedendem, kaum in kaltem Wasser lösen. Es schmilzt bei 160°, zersetzt sich unter schwacher Verpuffung und bildet gut characterisirte Salze; das Silbersalz ist ein weifser amorpher Niederschlag. Isomere Verbindungen bilden sich bei der Behandlung der Perbromide der Diazodracyl- und Diazosalylsäure mit Ammoniak. Das *Diazodracylsäureimid* krystallisirt ebenfalls in Blättchen, schmilzt aber bei 185°; das *Diazosalylsäureimid* ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln, die bei 145° schmelzen und schon bei 100° sublimiren. — Aus dem Perbromid der Diazoanissäure entsteht in gleicher Weise das *Diazoanissäureimid*, $C_8H_7N_3O_3$, und aus dem Perbromid der Diazohippursäure das *Diazohippursäureimid*, $C_9H_8N_3O_3$.

Trichlordracylsäure.

Das von Limpricht (3) erhaltene, bei 75 bis 76° schmelzende Trichlortoluol, $C_6H_2Cl_3(CH_3)$, wird nach P. Janasch (4) beim Kochen mit einer Mischung von chroms.

annahm, aus Cyanamidobenzoësäure, sondern aus dem (letzterer beigemengten) Körper $C_{30}H_{30}N_4O_9$. Die Zersetzung des gelben Additionsproductes durch Salzsäure erfolgt nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Cyanamidobenzoësäure}}{C_7H_7NO_2, 2CN} + 4H_2O = \underset{\text{Amidobenzoësäure}}{C_7H_7NO_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + 2NH_3.$$

— (1) Zeitschr. Chem. 1867, 164. — (2) Jahresber. f. 1865, 337. — (3) Jahresber. f. 1866, 594. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 301; Zeitschr. Chem. 1867, 404; J. pr. Chem. CII, 192; Bull. soc. chim. [2] IX, 229.

Kali und (mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnter) Schwefelsäure nur langsam angegriffen, indem sich unter reichlicher Entwickelung von Chlor etwas *Trichlordracylsäure*, $C_7H_3Cl_3O_2$, bildet, die nach dem Abdestilliren des unzersetzten Trichlortoluols durch Filtriren des Destillationsrückstands, Auskochen des Ungelösten mit kohlens. Natron, Zersetzen des Natronsalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein erhalten wird. Sie bildet kleine glänzende Nadeln oder, nach dem Abpressen, eine zusammenhängende, atlasglänzende Masse, schmilzt bei 160°, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem und auch nur schwer in siedendem Wasser. Das Barytsalz krystallisirt in langen Nadeln, die schon über Schwefelsäure Wasser verlieren und bei 100° der Formel $C_7H_2BaCl_3O_2$ entsprechen. Das Silbersalz ist ein voluminöser Niederschlag.

Oxybenzoësäure und Methoxybenzoësäure.

Zur Gewinnung der Oxybenzoësäure nach dem von Fischer (1) angegebenen Verfahren, neutralisiren C. Graebe und O. Schultzen (2) nach vollendeter Einwirkung der salpetrigen Säure auf die siedende Lösung der Amidobenzoësäure in 100 Th. Wasser zuerst mit geschlämmter Kreide, um Verluste durch Verflüchtigung mit den Wasserdämpfen zu vermeiden, und zersetzen dann das durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle entfärbte Kalksalz mit Salzsäure. *Oxybenzoës. Aethyl*, $C_6H_4\begin{cases}OH \\ CO_2C_2H_5\end{cases}$, erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure und Ausfällen mit Wasser. Es krystallisirt aus Aether und heifsem Wasser in harten Tafeln, die bei 72 bis 74° schmelzen, in höherer Temperatur destilliren und sich kaum in kaltem, leichter in heifsem Wasser, wie in Alkohol und Aether lösen. Auf Zusatz von concentrirter Natronlauge entsteht in der Kälte ein

(1) Jahresber. f. 1863, 341. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 350; Zeitschr. Chem. 1867, 418; Bull. soc. chim. [2] IX, 373.

Oxybenzoësäure und Methoxybenzoësäure.

weifser, in Wasser und Alkohol löslicher Krystallbrei von *natriumoxybenzoës. Aethyl*, $C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2C_2H_5\end{cases}$, dessen wässerige Lösung beim Kochen in oxybenzoës. Natron und Alkohol zerfällt; Salzsäure bewirkt Rückbildung von oxybenzoës. Aethyl. Durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 140° entsteht methoxybenzoës. Aethyl, nach der Gleichung :

$$C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2C_2H_5\end{cases} + CH_3J = C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2C_2H_5\end{cases} + NaJ.$$

Die aus diesem Aether durch Kochen mit Kali entstehende *Methoxybenzoësäure*, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases}$, erhält man einfacher durch Erhitzen von 1 Mol. Oxybenzoësäure mit 2 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Jodmethyl auf 140° und Zersetzen des so gebildeten methoxybenzoës. Methyls mit Kalilauge. Sie krystallisirt aus Wasser in langen, der Anissäure ähnlichen Nadeln, löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 95° und sublimirt unzersetzt. Das Kali- und Ammoniaksalz sind leichtlöslich und krystallisirbar; das Kalksalz, $2\,C_8H_7CaO_3 + H_2O$, scheidet sich aus der concentrirten Lösung in Nadeln aus, die leicht in heifsem Wasser löslich sind; das Silbersalz, $C_8H_7AgO_3$, ist ein weifser, aus warmem Wasser in langen Nadeln krystallisirender Niederschlag.

W. Körner (1) hat nach dem von Kekulé für die Synthese der aromatischen Säuren angewandten Verfahren (2) die Darstellung aromatischer Oxysäuren versucht. Er fand, dafs die gebromten Phenolderivate sich (da das Natrium den Wasserstoff des Hydroxyls ersetzt) zu dieser Reaction nicht eignen, dafs dieselbe aber leicht mit den Aethern der gebromten Phenole erfolgt, welche sich hierbei wie Kohlenwasserstoffe verhalten. Methylmonobromphenoläther lieferte die *Methyloxybenzoësäure*, $C_8H_8O_3$, in

(1) Bull. de l'académie royale de Belgique [2] XXIV, 166. — (2) Jahresber. f. 1866, 340, 356.

langen farblosen Nadeln krystallisirend, bei 95° schmelzend und in allen anderen Eigenschaften mit der von Graebe und Schultzen aus Oxybenzoësäure dargestellten (Methoxybenzoë-) Säure (S. 414) übereinstimmend.

Bittermandelöl.

Dusart (1) stellt das blausäurehaltige Bittermandelöl für Parfümeriezwecke dar durch mehrstündige Digestion von Benzoylwasserstoff mit Blausäure und Rectification des mit Wasser und verdünntem Alkali gewaschenen Products.

H. Hübner (2) überzeugte sich, dafs das zuerst von Geuther (3) durch Erhitzen von Benzoylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid erhaltene zweifach-essigs. Benzol, $\mathrm{C_7H_6(C_2H_3O_2)_2}$ identisch ist mit der von Wicke (4), von Limpricht (5) und von Neuhof (6) erhaltenen Verbindung. Das beim längeren Erhitzen von Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid auf 150° sich bildende, mit Wasser und Kalilauge gewaschene, lange flüssig bleibende Oel erstarrt augenblicklich, wenn es mit einem Krystall von zweifach-essigs. Benzol in Berührung gebracht wird, zu einer Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 44 bis 45° liegt.

W. H. Perkin (7) stellte diese Verbindung ebenfalls dar durch mehrstündiges Erhitzen von Benzoylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid auf 150° und Destillation des Products unter Aufsammlung des oberhalb des Siedepunkts des Benzoylwasserstoffs übergehenden Antheils. Das mit zweifach-schwefligs. Natron gewaschene Oel erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse von der Formel $\mathrm{C_{11}H_{12}O_4}$. Die Verbindung schmilzt nach Perkin bei 45 bis 46°, löst sich äufserst leicht in Alkohol und Aether und zeichnet sich durch ihr Krystallisationsvermögen aus. Wenige

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 459. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 277; Bull. soc. chim. [2] VIII, 93. — (3) Jahresber. f. 1858, 292. — (4) Jahresber. f. 1857, 469. — (5) Jahresber. f. 1866, 598. — (6) Ebendaselbst 598. — (7) Chem. Soc. J. [2] V, 586; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 370; Zeitschr. Chem. 1868, 171; Chem. Centr. 1868, 295.

Gramme davon geben, in einem Uhrglas geschmolzen, beim Erkalten einen Zoll lange und fast 1/4 Zoll breite rectanguläre Prismen.

Benzoïn. Auf theoretische Betrachtungen von E. Grimaux (1) über die Constitution des Benzoïns, Hydrobenzoïns und einiger verwandter Körper müssen wir verweisen.

Lepiden und Oxylepiden. Erhitzt man, nach N. Zinin (2), Benzoïn mit etwas mehr als 1 1/2 rauchender, bei + 8° gesättigter Salzsäure 7 bis 8 Stunden lang auf 130°, so verwandelt es sich in einen ölartigen, auf der Säure schwimmenden Körper, der nach dem Oeffnen des Rohrs sogleich zu einer gelblichen blätterigen Masse erstarrt. Verdünntere Salzsäure bewirkt erst bei 170° diese Umwandlung, indem jedoch zuweilen auch andere Körper entstehen. Die blätterige Masse zerfällt durch Behandlung mit Lösungsmitteln in drei Substanzen; die eine (etwa 28 pC. des Benzoïns betragend) ist in Alkohol und Aether schwer löslich; sie bleibt beim Behandeln des Products mit Aether theils ungelöst zurück, theils krystallisirt sie in weifsen Schuppen, wenn man die ätherische Lösung mit Alkohol vermischt und dann den Aether abdestillirt; der zweite, aus der gelben Lösung herauskrystallisirende Körper ist Benzyl (etwa 40 pC.) und der dritte ist ein dickes, nicht in Wasser, aber leicht in Aether und Alkohol lösliches Oel. — Die in Schuppen krystallisirende, von Zinin als *Lepiden* bezeichnete Verbindung entspricht der Formel $C_{28}H_{20}O$; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in 170 Th. siedendem, kaum in 1000 Th. kaltem 94procentigem Alkohol, in 38 Th. siedendem und in 52 Th. kaltem Aether, in 28 Th. siedendem und in etwa 500 Th. kaltem Eisessig, in 2 Th. heifsem und in 1 Th. kaltem Benzol. Aus der Lösung in Alkohol oder

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 378. — (2) Petersb. acad. Bull. XI, 151; Ann. ch. phys. [4] XII, 111; Bull. soc. chim. [2] VIII, 271; Compt. rend. LXV, 64; Instit. 1867, 284; Zeitschr. Chem. 1867, 313; J. pr. Chem. CI, 160; Chem. Centr. 1867, 378.

Lepiden und Oxylepiden.

Essigsäure krystallisirt das Lepiden in flachen Nadeln, welche entweder federartig oder zu breiten Blättern zusammengewachsen sind; es schmilzt etwas oberhalb 175° zu einer farblosen Flüssigkeit, die nur dann wieder krystallinisch erstarrt, wenn die Temperatur nicht zu hoch stieg; bei 220° tritt Sieden ein und in kleinen Mengen (von etwa 10 Grm.) läfst es sich unverändert destilliren. Durch alkoholische Kalilauge und selbst durch schmelzendes Aetzkali wird es nicht zersetzt; in Berührung mit Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,3 verwandelt es sich dagegen in *Oxylepiden*, $C_{28}H_{20}O_2$. Dieses erhält man leichter, wenn man das Lepiden mit 10 Th. Essigsäure zum Sieden erhitzt und dann mit einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 3 Th. Eisessig versetzt, wo das Oxylepiden beim Erkalten herauskrystallisirt. Es bildet gelbe Nadeln (vierseitige Prismen), welche sich nicht in Wasser, kaum in Aether und kaltem Alkohol, in 200 Th. siedendem 94proc. Alkohol und in 22 Th. heifser Essigsäure, auch leicht in Benzol lösen. Es schmilzt bei 220° und erstarrt wieder krystallinisch; nach dem Erhitzen auf den Siedepunkt bildet es beim Erkalten eine gelbe, harzartige, in Alkohol und Aether leicht lösliche und daraus mit anderen Eigenschaften krystallisirende Substanz. Durch Zink wird das Oxylepiden in heifser essigs. Lösung vollständig in Lepiden verwandelt; beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung entsteht ein durch Wasser abscheidbarer, vom Oxylepiden verschiedener krystallinischer Körper. — Vermischt man die heifse essigs. Lösung des Lepidens nach und nach mit einem kleinen Ueberschufs an Brom, so erstarrt die Flüssigkeit bald unter Bildung flacher, nadelförmiger Krystalle von *Dibromlepiden*, $C_{28}H_{18}Br_2O$, welches sich nicht in Wasser, in 410 Th. heifsem Alkohol, in 66 Th. siedender Essigsäure und in 50 Th. siedendem Aether löst und daraus in dünnen Tafeln oder Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 190° und erstarrt krystallinisch oder amorph, je nach der Temperatur, auf welche

es erhitzt war. Gegen Salpetersäure verhält es sich ganz wie das Lepiden, sofern damit ein nadelförmiger, wie das Oxylepiden sich verhaltender Körper entsteht. Mit Fünffach-Chlorphosphor bildet das Lepiden beim schwachen Erwärmen eine röthliche Flüssigkeit, die beim Auswaschen mit Wasser fest wird, sich leicht in Alkohol und Aether löst und daraus in langen Nadeln anschiefst.

Zimmtsäure.

C. Glaser (1) hat Seine Untersuchungen über Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) fortgesetzt (2). Dieselbe vereinigt sich direct mit unterchloriger Säure zu Phenylchlormilchsäure, schwierig im freien Zustande, leichter als zimmts. Alkali, besonders wenn die unterchlorige Säure gewissermafsen im Entstehungszustande einwirkt. Nach Glaser bringt man zu diesem Zweck eine verdünnte Lösung von Zimmtsäure in kohlens. Natron (70 Grm. Zimmtsäure und 80 Grm. krystallisirte Soda in 2000 Grm. Lösung) in einen zur Abhaltung des Lichtes mit Tüchern bedeckten Kolben, kühlt mit Eis auf 3 bis 4^0 ab und leitet nun einen mäfsigen Chlorstrom ein, bis die Flüssigkeit ihre alkalische Reaction verliert und anfängt bleichend zu wirken. Man beseitigt das freie Chlor und die unterchlorige Säure durch schweflige Säure, überläfst die Lösung der Klärung (hierbei scheidet sich ein gechlorter Kohlenwasserstoff, vielleicht Monochlorstyrol, ab) und versetzt sodann mit überschüssiger Salzsäure (etwa 150 CC. käuflicher Säure auf 70 Grm. Zimmtsäure). Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung von der ausgeschiedenen Zimmtsäure abfiltrirt, rasch eingekocht, abgekühlt, abermals filtrirt und nun mit alkoholfreiem Aether geschüttelt, um ihr die neue Säure zu entziehen, die bei der Verdunstung als krystallinische Masse, etwa $^2/_3$ vom Gewicht der Zimmtsäure betragend, zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Chloroform vollkommen rein erhalten wird. Die so dargestellte *Phenyl-*

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 78; Zeitschr. Chem. 1867, 65; 1868, 131; Instit. 1867, 117, 363. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 367.

Zimmtsäure.

chlormilchsäure, $G_9H_9ClO_3$, bildet große vierseitige Prismen, die bei 104° schmelzen. Sie ist ziemlich in kaltem und in jedem Verhältniß in heißem Wasser löslich und krystallisirt aus der heiß bereiteten wässerigen Lösung in sechsseitigen Blättchen, die 1 Mol. Wasser enthalten. Sie zersetzt sich leicht, besonders bei Einwirkung von Basen, in Salzsäure und Oxyzimmtsäure (S. 423); ihre Salze lassen sich daher nur schwierig darstellen. Das *Silbersalz*, $G_9H_8ClAgO_3$, wird durch Zusatz der freien Säure zu einer Lösung von salpeters. Silber als krystallinischer Niederschlag gefällt (reichlicher, wenn die freigewordene Salpetersäure durch sehr verdünntes Ammoniak theilweise neutralisirt wird), und bildet, bei Abschluß des Lichtes getrocknet, ein weißes, aus mikroscopischen Prismen bestehendes, durch Wärme und Licht leicht zersetzbares Pulver. Auch die *Phenylbrommilchsäure*, $G_9H_9BrO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf eine Lösung von kohlens. und zimmts. Natron, wiewohl nur in kleinen Mengen. Leichter wird dieselbe aus der Phenyldibrompropionsäure (1) erhalten, die beim Erhitzen mit Wasser zum größeren Theil in diese Säure übergeht, zum kleineren in Monobromstyrol, Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure zerfällt. Man kocht zu ihrer Darstellung das Rohproduct der Addition von Brom zu Zimmtsäure mehrere Stunden mit Wasser (und zwar zur Gewinnung des Bromstyrols in einem Destillirapparate), gießt die Lösung von ausgeschiedenen harzigen Substanzen ab und überläßt sie dem langsamen Erkalten, wo sich zuerst eine ölige, allmälig erstarrende Verbindung von Zimmtsäure und Phenylbrommilchsäure, und hierauf Flocken von Zimmtsäure ausscheiden. Filtrirt man bei diesem Zeitpunkte, so krystallisirt bei weiterer Abkühlung die neue Säure in feinen Blättchen

(1) Jahresber. f. 1863, 351.

Zimmtsäure. aus. Der erwähnten öligen Mischung kann dieselbe durch warmes Wasser und den wässerigen Lösungen durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Die Phenylbrommilchsäure krystallisirt aus Chloroform in wasserfreien Prismen, aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung in Blättchen von der Formel $2\,C_9H_9BrO_3 + H_2O$. Die trockene Säure schmilzt bei 125°, die wasserhaltige unter Verlust ihres Krystallwassers bei 120 bis 122°. In ihrer Löslichkeit und in ihrem Verhalten zu Alkalien ist sie der vorhergehenden Säure ähnlich. Das wie das phenylchlormilchs. Silber zu erhaltende *Silbersalz*, $C_9H_8BrAgO_3$, ist ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. — Durch Natriumamalgam werden diese beiden Säuren in Phenylmilchsäure verwandelt. Zur Darstellung derselben schüttelt man die von der Krystallisation der gechlorten oder gebromten Säure herrührenden Mutterlaugen in einer verkorkten Flasche mit Natriumamalgam, bis eine reichliche Wasserstoffentwickelung die Beendigung der Reaction anzeigt, giefst die Flüssigkeit vom Amalgam ab, neutralisirt mit Salzsäure und verdampft zur Trockne. Die filtrirte Lösung des Rückstandes wird mit Salzsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt, welcher die Phenylmilchsäure aufnimmt und nach dem Verdampfen in gelblichen, aus kurzen Nadeln bestehenden Krystallkrusten zurückläfst. Zur Reinigung verwandelt man sie durch Uebersättigen mit Barytwasser und Einleiten von Kohlensäure (wobei der abgeschiedene kohlens. Baryt die Verunreinigungen mit niederreifst) in das Barytsalz und scheidet sie aus diesem in der angegebenen Weise ab. Die *Phenylmilchsäure*, $C_9H_{10}O_3$, krystallisirt aus der wässerigen und aus der ätherischen Lösung in kugelförmigen Aggregaten von Nadeln. Sie ist leicht in kaltem und in jedem Verhältnifs in heifsem Wasser löslich. Bei 93 bis 94° schmilzt sie. Allmälig auf 180° erhitzt zerfällt sie in Wasser und Zimmtsäure, bei raschem und stärkerem Erhitzen dagegen vorwiegend unter Bildung von Styrol, nach den Gleichungen

Phenylmilch-säure		Zimmt-säure			Phenylmilch-säure		Styrol				
$C_9H_{10}O_3$	=	$C_9H_8O_2$	+	H_2O.	$C_9H_{10}O_3$	=	C_8H_8	+	H_2O	+	CO_2.

Phenylmilchs. Kali, $C_9H_9KO_3$, krystallisirt in feinen gelblichen, an feuchter Luft zerfliefslichen Nadeln. Das *Barytsalz* schiefst bei dem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in wasserfreien Warzen an; aus der heifs gesättigten Lösung scheidet es sich als krystallinisches Pulver von der wahrscheinlichen Formel $C_9H_9BaO_3 + H_2O$ ab. Das *Silbersalz*, $C_9H_9AgO_3$, wird aus der Lösung des Kalisalzes durch salpeters. Silber als weifser Niederschlag gefällt, und krystallisirt aus heifsem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen. Mit essigs. Blei giebt ferner das Kalisalz einen weifsen, mit Eisenchlorid einen gelblichen und mit schwefels. Kupfer einen bläulichen Niederschlag. Das *Kupfersalz* ist in azurblauen Wärzchen krystallisirbar.

Die normale und die substituirten Phenylmilchsäuren tauschen bei der Einwirkung von Wasserstoffsäuren mit Leichtigkeit Hydroxyl gegen Chlor, Brom oder Jod aus. Mischt man eine concentrirte wässerige Lösung der Phenylmilchsäure mit rauchender Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, so scheiden sich nach wenigen Augenblicken die Phenylchlorpropionsäure, -Brompropionsäure oder -Jodpropionsäure als krystallinische trockene Niederschläge ab. Man reinigt diese Säuren durch Waschen mit kaltem Wasser, Lösen in Weingeist und Fällen der weingeistigen Lösung durch Zusatz von kaltem Wasser. Die *Phenylchlorpropionsäure*, $C_9H_9ClO_2$, bildet weifse perlmutterglänzende Blättchen, die bei 126° schmelzen. Etwas stärker erhitzt zerfällt sie in Salzsäure und Zimmtsäure, welche Zersetzung sie auch in der wässerigen oder weingeistigen Lösung bei Gegenwart von freiem Alkali erfährt. Es gelingt daher nicht, Salze derselben darzustellen. Noch weniger beständig ist die sehr ähnliche *Phenylbrompropionsäure*, $C_9H_9BrO_2$, welche bei etwa 140° schmilzt, aber schon bei 130° in Bromwasserstoff und Zimmtsäure zu zerfallen anfängt. Besonders leicht erfolgt diese Zersetzung,

Zimmtsäure. aus welcher sich auch das früher (1) erwähnte Verhalten des Broms zu erhitzter Hydrozimmtsäure erklärt, bei dem Erhitzen der Säure mit Wasser oder mit Basen. *Phenyljodpropionsäure*, $C_9H_9JO_2$, wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser in kleinen glanzlosen gelblichen Nadeln gefällt, zersetzt sich aber schon bei der Aufbewahrung unter Abscheidung von Jod. Mit weingeistiger Kalilösung schwach erwärmt, zerfällt sie in Jodwasserstoff und Zimmtsäure, mit wässeriger Kalilauge entsteht gleichzeitig Styrol. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird sie unter Abscheidung von Jod in Phenylpropionsäure verwandelt, sie ist demnach bei der von Popoff (2) beschriebenen Bildung dieser letzteren das intermediäre Glied.

Die substituirten Phenylmilchsäuren nehmen bei der Behandlung mit Wasserstoffsäuren ebenfalls ein Atom des Halogens an der Stelle von Hydroxyl auf. Krystallinische Phenylbrommilchsäure löst sich in gelinder Wärme leicht in rauchender Bromwasserstoffsäure. Die klare Lösung trübt sich schnell, indem sich *Phenyldibrompropionsäure*, $C_9H_8Br_2O_2$, in rhombischen Blättchen abscheidet, die durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt werden kann. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung

$$\underset{\text{Phenylbrommilchsäure}}{C_9H_9BrO_3} + HBr = \underset{\text{Phenyldibrompropionsäure}}{C_9H_8Br_2O_2} + H_2O.$$

In ihren Eigenschaften stimmt sie mit der durch Addition von Brom zu Zimmtsäure erhaltenen Säure (3) überein. Ebenso verhält sich Phenylchlormilchsäure gegen Salzsäure. Die beim Erwärmen der Lösung auf 40 bis 50° ausgeschiedenen prismatischen Kryställchen, welche wahrscheinlich *Phenyldichlorpropionsäure*, $C_9H_8Cl_2O_2$, sind, lassen sich jedoch wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Wasser nicht reinigen. *Phenylchlorbrompropionsäure*, $C_9H_8ClBrO_2$,

(1) Jahresber. f. 1866, 368. — (2) Jahresber. f. 1865, 341. — (3) Jahresber. f. 1863, 351.

bildet sich, wenn Phenylchlormilchsäure mit Bromwasserstoff, oder Phenylbrommilchsäure mit Chlorwasserstoff behandelt wird. Die Phenylchlormilchsäure löst sich leicht und unter Temperaturerniedrigung in rauchender Bromwasserstoffsäure und die auf 50° erwärmte Lösung erstarrt durch Ausscheidung der Chlorbromsäure zum Krystallbrei. Die Phenylbrommilchsäure löst sich dagegen schwierig in rauchender Salzsäure und ihre Umwandlung in die Chlorbromsäure erfordert längeres Erhitzen auf 100°. Durch Waschen mit Wasser, Lösen in Alkohol, Fällen durch allmäligen Zusatz von Wasser, Umkrystallisiren aus Benzol und schliefsliches Sublimiren gereinigt, sind die bei beiden Umsetzungen erhaltenen Producte vollkommen identisch. Die Phenylchlorbrompropionsäure krystallisirt aus der heifsen Lösung in Benzol in rhombischen Blättchen. Bei etwa 160° beginnt sie zu sublimiren. Rasch erhitzt schmilzt sie bei 178 bis 180°, zersetzt sich aber bei längerer Einwirkung der Wärme schon unterhalb dieser Temperatur. Durch siedendes Wasser wird sie ebenfalls zerlegt. — Jodwasserstoff wirkt auf die Phenylchlor- und Phenylbrommilchsäure nur in der Wärme ein, unter Abscheidung von Jod und Bildung krystallinischer, noch nicht untersuchter Producte.

Die bei der Einwirkung von Alkalien auf Phenylchlor- oder -brommilchsäure neben Chlor- oder Brommetall entstehende Oxyzimmtsäure bezeichnet Glaser als *Phenyloxyacrylsäure*. Man erhält dieselbe, indem man die weingeistige Lösung der gebromten oder gechlorten Säure unter Umrühren mit einer weingeistigen Lösung von Kali, Natron oder Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, den aus Chlor- oder Brommetall und dem Salz der neuen Säure bestehenden Niederschlag nach einigen Stunden abfiltrirt, mit kaltem Alkohol abwascht und mit kochendem Alkohol extrahirt, welcher das phenyloxyacryls. Salz löst und beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Aus der

Zimmtsäure. nicht zu verdünnten Lösung dieser Salze wird die Phenyloxyacrylsäure, $G_9H_8\Theta_3$, deren Bildung nach der Gleichung

$$\underset{\text{Phenylchlormilchsäure}}{G_9H_9Cl\Theta_3} = \underset{\text{Phenyloxyacrylsäure}}{G_9H_8\Theta_3} + HCl$$

erfolgt, durch starke Säuren in der Form von Oeltröpfchen, oder bei 0° in glänzenden Krystallflittern isolirt. Sie ist sehr unbeständig, verwandelt sich schon bald nach der Darstellung unter Entwickelung von Kohlensäure in eine harzige Substanz und zerfällt beim Sieden mit Wasser in Kohlensäure und ein flüchtiges Oel, vielleicht Oxystyrol, $G_8H_8\Theta$. Durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure wird sie in der Wärme verharzt. *Phenylacryls. Kali*, $G_9H_7K\Theta_3$, bildet perlmutterglänzende, in heifsem Wasser leicht lösliche Blättchen; es zersetzt sich in wässeriger Lösung allmälig unter Bildung von Kohlensäure und Abscheidung eines farblosen Harzes. Das *Natronsalz*, $G_9H_7Na\Theta_3$, krystallisirt in platten, zu Büscheln vereinigten Nadeln, das *Ammoniaksalz* in kleinen Prismen. Das *Barytsalz* wird durch Zusatz von Chlorbaryum aus der Lösung der vorhergehenden Salze als weifser Niederschlag oder bei gröfserer Verdünnung in Warzen erhalten und krystallisirt aus kochendem verdünntem Weingeist in kleinen Nadeln. Das schwer lösliche *Silbersalz*, $G_9H_7Ag\Theta_3$, wird durch salpeters. Silber aus der Lösung der Alkalisalze gefällt. Direct erhält man dasselbe, indem man die verdünnte Lösung der Phenylchlormilchsäure mit Ammoniak schwach übersättigt, nun durch vorsichtigen Zusatz von salpeters. Silber zuerst das Chlormetall zerlegt und dann aus dem Filtrat das Silbersalz fällt. Durch rasche Abkühlung der mit siedendem Wasser im Dunkeln bereiteten Lösung wird es als krystallinisches, aus sechsseitigen Blättchen bestehendes, durch Wärme und Licht leicht veränderliches Pulver erhalten. *Phenyloxyacryls. Aethyl* bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz. Es ist eine Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch, bei 279°,5

(corr.) unter theilweiser Zersetzung siedend. Mit Barytwasser gekocht wird es unter Abscheidung von kohlens. Baryt zerlegt. — Auf die theoretischen Betrachtungen, welche Glaser an die Darlegung dieser Thatsachen anknüpft, können wir nur hinweisen. Die von Ihm den neuen Zimmtsäurederivaten beigelegten Formeln sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich :

Phenylacrylsäure (Zimmtsäure)	$C_6H_5 . C_3H_3O_2$
Phenylchlormilchsäure	$C_6H_5 . C_3H_3(ClHO)O_2$
Phenylbrommilchsäure	$C_6H_5 . C_3H_3(BrHO)O_2$
Phenyldichlorpropionsäure	$C_6H_5 . C_3H_3(Cl_2)O_2$
Phenyldibrompropionsäure	$C_6H_5 . C_3H_3(Br_2)O_2$
Phenylbromchlorpropionsäure	$C_6H_5 . C_3H_3(ClBr)O_2$
Phenylmilchsäure	$C_6H_5 . C_3H_3(H_2O)O_2$
Phenylchlorpropionsäure	$C_6H_5 . C_3H_3(HCl)O_2$
Phenylbrompropionsäure	$C_6H_5 . C_3H_3(HBr)O_2$
Phenyljodpropionsäure	$C_6H_5 . C_3H_3(HJ)O_2$
Phenyloxyacrylsäure	$C_6H_5 . C_3H_3(O)O_2$.

Glycolsäure. (Diglycolsäure.)

Zur Darstellung von diglycols. Kalk empfiehlt W. Heintz (1) das nachstehende Verfahren : 1 Th. Monochloressigsäure wird mit einem Ueberschuſs an Aetzkalk, 3 Th. Chlorcalcium und 10 Th. Wasser in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben 10 Stunden lang gekocht, die mit siedendem Wasser verdünnte Flüssigkeit rasch abfiltrirt und (nach der Entfernung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure) zum dünnen Syrup verdunstet, den man dann mit 3 Vol. Alkohol vermischt. Die von dem ausgeschiedenen Kalksalz abfiltrirte Flüssigkeit wird nochmals eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und die Lösung noch so lange mit absolutem Alkohol vermischt, als noch eine Trübung entsteht. Die durch den Alkohol gefällten und damit gewaschenen Kalksalze werden nun in siedendem Wasser gelöst, der zuerst herauskrystallisirende diglycols. Kalk von der Mutterlauge getrennt und durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 91; Zeitschr. Chem. 1868, 29; Chem. Centr. 1868, 362; Bull. soc. chim. [2] X, 123.

Diglycolsäure.

Wenn beim weiteren Verdunsten der Mutterlauge neben den durchsichtigen Prismen des diglycols. Kalks auch die äufserst feinen mikroscopischen Nadeln des glycols. Salzes anschiefsen, werden beide dadurch getrennt, dafs man letzteres durch wenig heifses Wasser löst oder abschlämmt, wo der diglycols. Kalk zurückbleibt. Von etwa 10,5 Grm. Monochloressigsäure erhält man so über 8 Grm. diglycols. und fast 5 Grm. glycols. Kalk. Bei einem Versuch, die Monochloressigsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Aetzkalk auf 200° in Diglycolsäure überzuführen, wurde nur glycols. Kalk erhalten.

Diglycolsäureäthyläther erhielt Heintz (1) durch Erhitzen von diglycols. Silber (aus der concentrirten heifsen Lösung des diglycols. Kalks durch salpeters. Silber gefällt) mit etwas überschüssigem Jodäthyl und wasserfreiem Aether im geschlossenen Rohr im Wasserbade, Auswaschen des Jodsilbers mit Aether, Abdestilliren des Aethers und Jodäthyls, Verflüchtigung des letzten Restes derselben durch längeres Erhitzen des Rückstandes im Wasserbade unter Durchleiten von trockener Luft, und schliefsliche Destillation. Der Diglycolsäureäther ist eine farblose, bei 240° siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von schwachem Geruch und schwach süfslichem, etwas brennendem Geschmack. Durch kochendes Wasser wird er gelöst und langsam in Diglycolsäure und Alkohol zersetzt. Augenblicklich erfolgt diese Zerlegung bei dem Erhitzen mit den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden. — Mischt man den Diglycolsäureäther mit dem doppelten Volum einer gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniak, so trübt sich die Flüssigkeit bald durch reichliche Ausscheidung farbloser Kryställchen von *Diglycoldiamid*, N_2, $C_4H_4O_3$, H_4. Am reinsten erhält man die Verbindung mit dem nur durch Erhitzen gereinigten Aether; bei An-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 95; Zeitschr. Chem. 1868, 9; Bull. soc. chim. [2] X, 124.

Diglycolsäure.

wendung des destillirten ist der Niederschlag durch eine rothe Substanz gefärbt. Aus warmem Wasser krystallisirt das Diglycoldiamid in rhombischen Prismen von etwa 81°, mit der Endfläche und zwei Brachydomen (von 64° und 86° Neigung an der Hauptaxe); die Prismenflächen sind gestreift und zuweilen durch gekrümmte Octaëderflächen ersetzt. Es ist leicht in kochendem Wasser (nicht ganz unzersetzt) löslich, weniger in kaltem Wasser und kochendem Alkohol und fast unlöslich in kaltem Alkohol. Bei 115° fängt es an Ammoniak zu verlieren; bei weiterem Erhitzen schmilzt es zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, in höherer Temperatur aber unter bräunlicher Färbung ins Kochen geräth und in Ammoniak und Diglycolimid (1) zerfällt, nach der Gleichung :

Diglycoldiamid Diglycolimid

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_3\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. = NH_3 + N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_3\\H\end{matrix}\right. .$$

Durch anhaltendes Kochen der verdünnten wässerigen Lösung geht das Diglycolamid in diglycolamins. Ammoniak (2) über. In verdünnter Salzsäure ist es löslich. Zusatz von concentrirter Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen krystallinischen, aus mikroscopischen schiefen rhombischen Prismen bestehenden Niederschlag von salzs. Diglycoldiamid, welches sich schon bei dem Trocknen im Vacuum allmälig zersetzt und das reine Diamid zurückläfst. Die salzs. Lösung des Diamids hinterläfst beim Verdunsten Diglycolsäure und Salmiak.

Monochloressigsäureäthyläther wird nach Heintz (3) durch längeres Erhitzen mit trockenem kohlens. Natron auf 180 bis 200° unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von glycols. und diglycols. Natron, Diglycolsäure-

(1) Jahresber. f. 1863, 362. — (2) Vgl. über Diglycolaminsäure Jahresber. f. 1862, 285, 288. — (3) In der S. 426 angeführten Abhandlung.

Diglycolsäure.

äther mit wenig Glycolsäureäther, Chlornatrium und Alkohol zersetzt.

Heintz (1) hat ferner gezeigt, dafs beim mehrstündigen Erhitzen von monochloressigs. Aethyl mit demselben Gewicht festen kohlens. Ammoniaks auf 120°, neben Kohlensäure im Wesentlichen dieselben Producte entstehen, wie bei der Einwirkung von Ammoniak (2), nämlich : Glycocoll, Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure. Behandelt man das braune Product mit Wasser, so löst sich Salmiak auf und es scheidet sich eine flüssige Schicht ab, welche durch fractionirte Destillation bei 280 bis 290° triglycolamids. Aethyl, $N(C_2H_2O_2)_3(C_2H_5)_3$, liefert. Der niedriger siedende Antheil enthält, wie Heintz annimmt, Diglycolamidsäureäther und Glycocolläther.

Auf Betrachtungen von H. Kolbe (3) über die chemische Constitution der Glycolamidsäuren können wir nur hinweisen.

Benzoylglycolsäure.

Bei mehrtägiger Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoglycolsäure in alkalischer Lösung bilden sich, nach R. Otto (4), zwei Säuren, von welchen die eine A in Aether löslich und krystallisirbar, die andere B in Aether unlöslich und amorph ist. Uebersättigt man die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheidet sich ein gelbliches Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser durch Behandlung mit Aether in die beiden Säuren zerfällt. Die Säure A ist nach dem Verdampfen des Aethers Anfangs ölartig, erstarrt dann krystallinisch, krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln und gleicht in ihren äufseren Eigenschaften der Benzoleïnsäure oder Hydrobenzoësäure (5).

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 355; im Ausz. Chem. Centr. 1867, 553 ; Zeitschr. Chem. 1867, 315 ; Ann. ch. phys. [4] XI, 484 ; Bull. soc. chim. [2] VIII, 434. — (2) Jahresber. f. 1862, 285. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 47. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 350 ; Zeitschr. Chem. 1867, 685 ; J. pr. Chem. CIV, 502 ; Bull. soc. chim. [2] IX, 328. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1864, 17, 347 ; 18, 356.

Benzoylglycolsäure.

Die Säure B bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung im leeren Raum als gelbliche, terpentinartige Masse, die sich nicht in Wasser und reinem Aether, aber leicht in Benzol, Alkohol und wässerigen Alkalien löst und namentlich beim Erwärmen eigenthümlich widerlich und zugleich aromatisch riecht. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{24}O_7$ und ihre Entstehung der Gleichung :

Benzoglycolsäure				Neue Säure		
$2 C_9H_8O_4$	+	10 H	=	$C_{18}H_{24}O_7$	+	H_2O.

Die Auflösung der Säure in Barytwasser hinterläſst beim Verdampfen, nach der Entfernung des Barytüberschusses mittelst Kohlensäure, ein gummiartiges, in Alkohol und Wasser leicht lösliches Barytsalz von der Formel $C_{18}H_{22}Ba_2O_7$. Mineralsäuren scheiden aus diesem Salze die ursprüngliche Säure wieder ab; die wässerige Lösung desselben wird durch Bleizucker, essigs. Zink und salpeters. Silber weiſs, durch Eisenchlorid braun gefällt; das Silbersalz zersetzt sich in der Siedehitze unter Abscheidung von Silberoxyd.

Hippursäure.

E. Salkowski (1) berechnet für das aus einer verdünnten Lösung von hippurs. Natron durch möglichst neutrales Eisenchlorid gefällte, isabellfarbene hippurs. Eisenoxyd die Formel $2 C_{18}H_8NO_5$, Fe_2O_3 (gefunden 18,4 bis 19,1 pC. Fe_2O_3). In der von dem Niederschlag abfiltrirten, stark sauer reagirenden Flüssigkeit findet sich stets freie Hippursäure. Der Niederschlag ist in Wasser, namentlich bei Anwesenheit freier Hippursäure nicht ganz unlöslich und in überschüssigem Eisenchlorid ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen des frisch gefällten, feuchten hippurs. Eisenoxyds entsteht, unter Abscheidung von Hippursäure, ein noch basischeres Salz, aus dessen Eisenoxydgehalt (23,8 pC.) Salkowski die Formel $3 C_{18}H_8NO_5$, $2 Fe_2O_3$ ableitet. Beim

(1) J. pr. Chem. CII, 327; Zeitschr. Chem. 1868, 313; Chem. Centr. 1868, 167; Bull. soc. chim. [2] X, 287.

Hippursäure. Vermischen sehr concentrirter Lösungen von hippurs. Natron mit Eisenchlorid bildet sich bisweilen dieses letztere Salz neben dem ersten als harzartige Masse. Salkowski fand ferner, mit Bezug auf das von Wreden (1) zur volumetrischen Bestimmung der Hippursäure angegebene Verfahren, dafs der im Harn (nach Ausfällung der Phosphorsäure und genauer Neutralisation) durch Eisenchlorid entstehende Niederschlag sich ganz anders verhält, als reines hippurs. Eisenoxyd und (mit 37 bis 40 pC. Fe_2O_3) auch in der Zusammensetzung davon verschieden ist.

Die Hippursäure läfst sich nach N. Jazukowitsch (2) durch Einwirkung von Benzamid auf Chloressigsäure in analoger Weise, wie das Sarkosin aus Methylamin und Chloressigsäure erhalten :

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{C_2H_3ClO_2} + \underset{\text{Benzamid}}{C_7H_7NO} = \underset{\text{Hippursäure}}{C_2H_4(C_7H_5O)NO_2} + HCl.$$

Beim drei- bis vierstündigem Erhitzen äquivalenter Mengen Benzamid und Chloressigsäure auf 150 bis 160° erzeugt sich eine reichliche Menge von Salzsäure und der beim Erkalten erstarrende Röhreninhalt enthält in dem in Aether unlöslichen Theil eine geringe Menge von Hippursäure, deren Kalksalz der Formel $2\,C_9H_8CaNO_3 + 3\,H_2O$ entspricht.

Methyl-salicylsäure. Bei der Behandlung von Gaultheriaöl mit Natrium in der Kälte bildet sich nach C. Graebe (3) — auch bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure — gaultherias. Natron (natriumsalicyls. Methyl) $C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2CH_3\end{cases}$ (4). Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Natronhydrat, am leichtesten und reinsten erhält man sie aber durch Auflösen von Natrium in einer Mischung von Aether und Gaul-

(1) Jahresber. f. 1859, 700. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 466; Bull. soc. chim. [2] VIII, 361. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 327; Zeitschr. Chem. 1867, 407; Bull. soc. chim. [2] IX, 230; Ann. ch. phys. [4] XI, 502. — (4) Jahresber. f. 1866, 386.

theriaöl, wobei sie sich als krystallinisches, in Aether wenig lösliches Pulver abscheidet. — Trägt man dagegen das Natrium nach und nach in auf 200 bis 220° erhitztes Gaultheriaöl ein, bis sich nach 2 bis 3 Stunden nichts mehr davon löst, so läfst sich, nach dem Abdestilliren des überschüssigen Gaultheriaöls, aus dem Rückstand durch Zersetzung mit Salzsäure und Digestion der abgeschiedenen Säuren mit Kalkmilch aus dem löslichen Kalksalz *Methylsalicylsäure*, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$, gewinnen. Neben dem methylsalicyls. Natron entsteht hierbei auch eine geringe Menge von (mit dem Gaultheriaöl abdestillirendem) methylsalicyls. Methyl. Graebe giebt für diese Bildung der Methylsalicylsäure aus dem Gaultheriaöl Gleichungen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Salicylige Säure.

Eine Mischung von Salicylwasserstoff (salicyliger Säure) mit Essigsäure-Anhydrid bleibt nach W. H. Perkin (1) bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen auf 150° vollkommen flüssig, erstarrt aber dann bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge zu einer krystallinischen Masse, welche aus einer Verbindung beider Körper von der Formel $C_{11}H_{12}O_5 = C_7H_6O_2, C_4H_6O_3$ besteht. Sie krystallisirt aus Alkohol in harten, durchsichtigen und dicken Platten mit abgeschrägten Rändern, schmilzt bei 103 bis 104°, destillirt unter theilweiser Zersetzung, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, aber leicht in siedendem Alkohol und zerfällt durch Erhitzen mit Wasser auf 150° in Essigsäure und Salicylwasserstoff. Kalte Kalilauge wirkt nicht darauf ein, die Lösung in kalter Salpetersäure scheidet auf Zusatz von Wasser den Salicylwasserstoff ölartig ab. — Aethylsalicylwasserstoff vereinigt sich bei 150° ebenfalls mit Essigsäure-Anhydrid. Die Verbindung, $C_{13}H_{16}O_5 = C_9H_{10}O_2, C_4H_6O_3$, krystallisirt in kleinen, durchsichtigen

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 586; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 370; Zeitschr. Chem. 1868, 171; J. pr. Chem. CIV, 254; Chem. Centr. 1868, 295.

Prismen, die bei 88 bis 89⁰ schmelzen, sich nicht in Wasser, aber leicht in heifsem Alkohol lösen und mit Kalilauge bei 150⁰ wie die vorhergehende Verbindung zerfallen. — Mit Methylsalicylwasserstoff bildet das Essigsäure-Anhydrid eine in Prismen krystallisirende Verbindung, welche bei 75⁰ schmilzt und sich leichter in Alkohol löst, wie die vorhergehenden.

Benzosalicyl- und Disalicylwasserstoff.

W. H. Perkin (1) stellt, um sich von der Eigenthümlichkeit des Salicylwasserstoffs, wonach sich derselbe einerseits als ein Aldehyd, andererseits als ein Alkohol (Phenol) verhält, Rechenschaft zu geben, die nachstehenden Formeln auf :

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{\begin{array}{l}\mathrm{CO,HO}\\ |\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_6H_4}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}} \qquad \underset{\text{Salicylwasserstoff}}{\begin{array}{l}\mathrm{CO,H}\\ |\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_6H_4}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}}$$

Um nun nachzuweisen, dafs in den durch Einwirkung von Säurechloriden auf Salicylwasserstoff entstehenden Verbindungen das alkoholische (und nicht das Aldehyd-) Wasserstoffatom ersetzt wird, stellte Perkin zunächst den *Benzosalicylwasserstoff* (benzoylsalicylige Säure) dar. Trägt man trockenes salicyligs. Natron als feines Pulver in die äquivalente Menge von Chlorbenzoyl ein, so bildet sich unter Wärmeentwickelung eine allmälig durchsichtig und amberfarben werdende Masse, die bei der Behandlung mit Wasser den Benzosalicylwasserstoff als dickes Oel hinterläfst, welches erst bei einer mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr bestimmbaren Temperatur überdestillirt. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Salicyligs. Natron}}{\begin{array}{l}\mathrm{CO,H}\\ |\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_6H_4}\\ \mathrm{Na}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}} + \underset{\text{Chlorbenzoyl}}{\mathrm{C_7H_5O,Cl}} = \underset{\text{Benzosalicylwasserstoff}}{\begin{array}{l}\mathrm{CO,H}\\ |\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_6H_4}\\ \mathrm{C_7H_5O}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}} + \mathrm{NaCl}.$$

(1) Laboratory I, 51; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 295; Zeitschr. Chem. 1867, 346; J. pr. Chem. CII, 342; Chem. Centr. 1868, 283; Bull. soc. chim. [2] VIII, 94.

Benzosalicyl- und Disalicylwasserstoff.

Der Benzosalicylwasserstoff hat gleichzeitig die Eigenschaften eines Aldehyds und eines benzoës. Salzes; er verbindet sich mit zweifach-schwefligs. Natron zu einem weifsen Pulver, mit zweifach-schwefligs. Kali und Ammoniak zu krystallinischen Körpern; beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung entsteht Benzoësäure und Salicylwasserstoff, mit weingeistigem Ammoniak ein braunes zähes Product, neben einem krystallinischen Körper. — Mischt man Salicylwasserstoff mit demselben Gewicht Chloracetyl, so entwickelt sich nach kurzer Zeit viel Salzsäure, die Flüssigkeit wird olivengrün und beim Erkalten schiefsen harte, durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende Prismen an, deren Analyse der Formel $C_{14}H_{10}O_{3}$ entspricht. Diese mit dem Benzosalicylwasserstoff isomere Verbindung bezeichnet Perkin als *Disalicylwasserstoff*; sie ist identisch mit Ettling's Parasalicyl und ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

Salicylwasserstoff		Chloracetyl		Disalicylwasserstoff		Essigsäure		
$2\left(\begin{matrix}CO,H\\ \vert\\ C_{6}H_{4}\\ H\end{matrix}\Big\}O\right)$	+	$C_{2}H_{3}O,Cl$	=	$\begin{matrix}CO,H\\ \vert\\ C_{6}H_{4}\\ C_{6}H_{4}\\ \vert\\ CO,H\end{matrix}\Big\}O$	+	$C_{2}H_{4}O_{2}$	+	HCl.

Es erklärt sich hieraus, warum bei der Behandlung von Salicylwasserstoff mit Chlorbenzoyl derselbe Körper entsteht, dessen Identität mit Parasalicyl schon Cahours (1) erkannte. Er bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlorsuccinyl auf Salicylwasserstoff, vereinigt sich nicht mit zweifach-schwefligs. Alkalien und geht durch Erhitzen mit Chloracetyl auf 150° in ein nicht destillirbares Oel über, welches Chlor und Acetyl zu enthalten scheint und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 527; f. 1858, 265. — Bei mehrstündigem Erhitzen des Products der Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylwasserstoff erhielt Cahours (Jahresber. f. 1858, 265) indessen den als Acetosalicyl bezeichneten Körper $C_{9}H_{8}O_{3}$ (vgl. auch S. 438, Note).

mit siedender Kalilauge unter Bildung von Salicylwasserstoff zerfällt.

Methyl- und Aethyl-salicylwasserstoff.

In einer Fortsetzung dieser Untersuchungen beschreibt Perkin (1) die nachstehenden Verbindungen. — *Methylsalicylwasserstoff*, $ЄΘ_8H_8Θ_2 = H, Є_7H_4(ЄH_3)Θ_2$, entsteht bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen von zerriebenem salicyligs. Natron mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Jodmethyl und 2 bis 3 Vol. Alkohol auf 135 bis 140° — und scheidet sich beim Vermischen des Röhreninhalts mit Wasser als fast farbloses Oel aus, welches nach dem Waschen mit verdünnter Kalilauge bei 238° überdestillirt. Der Methylsalicylwasserstoff riecht nur schwach, ist schwerer als Wasser, kaum löslich darin, erstarrt nicht in einer Kältemischung und entwickelt mit Natrium Wasserstoffgas. Er ist isomer mit dem Anisylwasserstoff (Anisaldehyd) und bildet mit zweifach-schwefligs. Alkalien krystallisirbare, leicht lösliche Verbindungen. Mit überschüssigem Brom bildet sich, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, *Methylbromsalicylwasserstoff*, $Є_8H_7BrΘ_2 = H, Є_7H_3Br(ЄH_3)Θ_2$, als weifse feste Masse, die aus heifsem Alkohol in flachen, bei 113 bis 114,5° schmelzenden Prismen krystallisirt. — Eine Mischung von Methylsalicylwasserstoff mit alkoholischem Ammoniak wird nach 24 Stunden syrupartig und liefert beim Verdampfen ein zähes, vielleicht dem Hydrobenzamid entsprechendes Product, welches bei 160 bis 170° in eine Base sich verwandelt. Die Lösung des Methylsalicylwasserstoffs in Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,4 scheidet auf Wasserzusatz ein dunkles schweres Oel ab, welches bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure in eine feste Nitrosäure übergeht. — *Aethylsalicylwasserstoff*, $Є_9H_{10}Θ_2 = H, Є_7H_4(Є_2H_5)Θ_2$, wird mittelst Jodäthyl wie die entsprechende Methylverbindung erhalten. Es ist ein fast farbloses, schweres, stark lichtbrechendes Oel von

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 418; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 301; Zeitschr. Chem. 1867, 557; J. pr. Chem. CII, 343; Bull. soc. chim. [2] IX, 236.

Methyl- und Aethyl-salicylwasserstoff.

schwachem Geruch und dem Siedepunkt 247 bis 249°; es erstarrt nicht in der Kälte, löst sich kaum in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, verbindet sich nicht mit Alkalien, bildet aber mit zweifach-schwefligs. Alkalien krystallisirbare Verbindungen. Die aus warmem Alkohol in seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in langen verwitternden Prismen anschiefsende Natronverbindung, $C_9H_{10}O_2$, $HNaSO_3$, zerfällt schon bei 100°, wie auch durch Salzsäure und Kalihydrat. Mit Brom entsteht aus dem Aethylsalicylwasserstoff der aus Alkohol in flachen schiefen Prismen krystallisirende *Aethylbromsalicylwasserstoff*, $C_9H_9BrO_2 = H, C_7H_3Br(C_2H_5)O_2$; er schmilzt bei 67 bis 68° und bildet mit zweifach-schwefligs. Natron eine krystallinische Verbindung. — Eine Lösung von Aethylsalicylwasserstoff in alkoholischem Ammoniak scheidet nach und nach ein zähes, beim Stehen krystallinisch erstarrendes Oel, $C_{27}H_{30}N_2O_3$, ab, welches Perkin als *Hydroäthylsalicylamid* bezeichnet. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Aethylsalicylwasserstoff}}{3\,C_9H_{10}O_2} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Hydroäthylsalicylamid}}{C_{27}H_{30}N_2O_3} + 3\,H_2O.$$

Das Hydroäthylsalicylamid löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus, unter theilweiser Zersetzung, in kleinen schiefen Prismen; es schmilzt im Wasserbad, erstarrt harzartig, löst sich in Salzsäure, nicht in kalter Kalilauge und verwandelt sich bei 160 bis 165° in eine amorphe, isomere Base, das *Aethylsalidin*, $C_{27}H_{30}N_2O_3$. Das Platinsalz dieser stark bitter schmeckenden Base, $C_{27}H_{30}N_2O_3$, HCl, $PtCl_2$, setzt sich beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als blafs orangegelbes, krystallinisches Pulver ab. — Mit rauchender Salpetersäure entsteht aus dem Aethylsalicylwasserstoff ein durch Wasser ausfällbares dunkelgelbes Oel — wahrscheinlich Aethylnitrosalicylwasserstoff —, welches bei weiterer Nitrirung in *Aethylnitrosalicylsäure*, $C_7H_4(C_2H_5)(NO_2)O_3$, übergeht. Diese letztere krystallisirt aus Alkohol in grofsen, blafsgelben Prismen; sie schmilzt bei 163° und reagirt

stark sauer. Das Silbersalz ist ein hellgelber Niederschlag. — Jodallyl giebt beim Erhitzen mit salicyligs. Natron und Alkohol auf 150 bis 160° ein ölartiges Product; mit Jodamyl entsteht ebenfalls ein Oel, das mit zweifach-schwefligs. Natron eine krystallisirbare Verbindung bildet.

Cumarin. W. H. Perkin (1) hat ferner die nahe Beziehung des Cumarins zur Salicylreihe durch seine künstliche Bildung mittelst Natriumsalicylwasserstoff und Essigsäureanhydrid dargethan. Der Natriumsalicylwasserstoff, $G_7H_5NaO_2$, löst sich in Essigsäureanhydrid unter Verlust seiner gelben Farbe und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Kocht man nun die Lösung einige Minuten und giefst sie in Wasser, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab, während essigs. Natron in Lösung geht. Bei der Destillation dieses Oels geht zuerst etwas Essigsäureanhydrid, dann Salicylwasserstoff und zuletzt, bei 290°, ein in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse erstarrender Körper über. Dieser letztere ist nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Cumarin, $G_9H_6O_2$, identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem in den Tonkabohnen vorkommenden. Das Cumarin schmilzt nach Perkin bei 67 bis 67,5° und siedet bei 290,5 bis 291°; Schmelz- und Siedepunkt sind also um etwa 20° höher als sie in den Lehrbüchern angegeben werden (2). Es löst sich ferner nur in siedender Kalilauge leicht auf, in kalter dagegen äufserst langsam. — Buttersäureanhydrid wirkt auf Natriumsalicylwasserstoff erst beim Erwärmen ein und das einige Minuten im Sieden erhaltene Product liefert, in Wasser gegossen, neben butters. Natron ein Oel, aus welchem durch Destillation und Auffangen des oberhalb 290°

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 58; Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 229; Zeitschr. Chem. 1868, 260; J. pr. Chem. CIV, 371; Chem. Centr. 1868, 296; Bull. soc. chim. [2] X, 279. Vorläufige Anz. Chem. News XV, 258; Laborat. 1867, 136; Bull. soc. chim. [2] IX, 65. — (2) Der Schmelzpunkt der Cumarsäure liegt nach Perkin nicht bei 190°, sondern bei 207 bis 208°.

Cumarin.

siedenden Antheils *Buttersäure-Cumarin*, $C_{11}H_{10}O_2$, erhalten wird. Dieses schmilzt bei 70 bis 71°, erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse und destillirt bei 296 bis 297° unter schwacher Zersetzung. Es löst sich nur wenig in siedendem Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig, indem sich nach und nach einige Krystallnadeln bilden; aus Alkohol schiefst es in grofsen durchscheinenden Prismen an. Es hat den Geruch des gewöhnlichen Cumarins und zugleich den nach frischem Honig. In kalter wässeriger Kalilauge ist es fast unlöslich; erst beim stärkeren Erhitzen damit bildet sich eine blafsgelbe Lösung, aus der sich beim Verdampfen eine in der Wärme ölartige, nach dem Erkalten zähe, zerfliefsliche Kaliverbindung des Buttersäure-Cumarins abscheidet. Beim Erhitzen entsteht aus dieser Verbindung das Kalisalz einer neuen krystallinischen Säure, welche der Cumarsäure homolog zu sein scheint. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure, Phenol und wie es scheint auch Buttersäure. Gegen Brom verhält sich das Buttersäure-Cumarin analog wie das gewöhnliche; es verflüssigt sich damit und bei Destillation des Products wird eine harzige Masse erhalten, aus der sich durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung eine durch Salzsäure abscheidbare Säure bildet. — *Valeriansäure-Cumarin*, $C_{12}H_{12}O_2$, erhält man durch Eintragen von Natriumsalicylwasserstoff in siedendes Essigsäureanhydrid und Destillation des mit Wasser abgeschiedenen Oels. Der oberhalb 290° siedende Antheil krystallisirt erst nach dem Auflösen in siedender concentrirter Kalilauge, Entfernen der öligen Producte durch Schütteln der verdünnten Lösung mit Aether und Zersetzen der klaren wässerigen Flüssigkeit mit Salzsäure. Die ausgeschiedene Verbindung wird in Aether aufgenommen und diese Lösung nach dem Schütteln mit kohlens. Natron verdunstet. Das zurückbleibende, zu einer krystallinischen Masse erstarrende Oel liefert durch Abpressen zwischen Fliefspapier und mehr-

Cumarin. maliges Umkrystallisiren aus Alkohol reines Valeriansäure-Cumarin. Es schmilzt bei 54°, siedet unter geringer Zersetzung bei 301°, riecht nach Cumarin, aber weniger stark als die vorhergehende Verbindung, löst sich kaum in kaltem Wasser und krystallisirt aus Alkohol in schönen, fast $^3/_4$ Zoll langen, durchsichtigen Prismen. Gegen Kalilauge und schmelzendes Kalihydrat verhält es sich ähnlich wie das Buttersäure-Cumarin. — Bezüglich der Bildung des Cumarins aus Natriumsalicylwasserstoff und Essigsäureanhydrid nimmt Perkin an, dafs zuerst Acetosalicylwasserstoff (1) entstehe, aus welchem dann durch Austreten von 1 Mol. Wasser Cumarin sich bilde :

$$\underset{\text{Natriumsalicylwasserstoff}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}COH\\NaO\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acetosalicylwasserstoff}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}COH\\(C_2H_3O)O\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Essigs. Natron}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O}.$$

$$\underset{\text{Acetosalicylwasserstoff}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}COH\\(C_2H_3O)O\end{matrix}\right.} - H_2O = \underset{\text{Cumarin}}{C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO\\C_2H_3O\end{matrix}\right.}.$$

Das Cumarin wäre hiernach ein gemischtes Säureradical, bestehend aus Acetyl, C_2H_3O, und der von Perkin als *Diptyl* bezeichneten und in die Cinnamylreihe gehörenden Atomgruppe C_7H_3O. Bei der Umwandlung des Cumarins in Cumarsäure unter Mitwirkung von Kalihydrat wird 1 Mol. Wasser aufgenommen :

$$\underset{\text{Cumarin}}{C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO\\C_2H_3O\end{matrix}\right.} + H_2O = \underset{\text{Cumarsäure}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\C_2H_3O\end{matrix}\right.}.$$

(1) Bei sorgfältiger Behandlung des Natriumsalicylwasserstoffs bildet sich, wie Perkin fand, wirklich Acetosalicylwasserstoff. Dieser Körper hat die Eigenschaften eines Aldehyds und einer Essigsäureverbindung. Er verbindet sich leicht mit zweifach-schwefligs. Alkalien und zerfällt mit alkoholischer Kalilauge in Kaliumsalicylwasserstoff und essigs. Kali. — Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylwasserstoff, nach dem von Cahours (Jahresber. f. 1858, 264) angegebenen Verfahren, sowie auch durch Behandlung von Salicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid (vgl. S. 431) konnte Perkin den Acetosalicylwasserstoff (Cahours' Acetosalicyl) nicht erhalten.

Cumarin.

Die Spaltung der Cumarsäure in Salicylsäure und Essigsäure entspricht dann der Gleichung :

$$\underset{\text{Cumarsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\C_2H_3O\end{cases}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\HO\end{cases}} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + H_2.$$

Nachstehende Zusammenstellung enthält aufser den Formeln der beschriebenen Körper auch die der Cumarsäure und einiger ihrer noch nicht näher untersuchten Homologen :

Essigsäure-Cumarin (Cumarin)		Acetyl-Diptyl
$C_9H_6O_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$
Buttersäure-Cumarin		Butyryl-Diptyl
$C_{11}H_{10}O_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}$
Valeriansäure-Cumarin		Valeryl-Diptyl
$C_{12}H_{12}O_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}$
Essigsäure-Cumarsäure (Cumarsäure)		Acetyl-Salicyl
$C_9H_8O_3$	=	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_4(HO)O\end{matrix}\right\}$
Buttersäure-Cumarsäure		Butyryl-Salicyl
$C_{11}H_{12}O_3$	=	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_7H_4(HO)O\end{matrix}\right\}$
Valeriansäure-Cumarsäure		Valeryl-Salicyl
$C_{12}H_{14}O_3$	=	$\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_7H_4(HO)O\end{matrix}\right\}$

Nach H. Reinsch (1) erhält man das Cumarin am einfachsten durch Verdampfen des coagulirten Safts der Blätter des Riesenklees (*Melilotus vulgaris*) zur Extractconsistenz und Behandeln mit Aether, der das Cumarin aufnimmt. Der in Aether unlösliche Rückstand soll auch Chenopodin enthalten.

Melilotsäure.

C. Zwenger (2) hat Näheres über die Melilotsäure und deren Bildung aus Cumarin mitgetheilt. Bei der Dar-

(1) N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 65. — (2) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 100; Zeitschr. Chem. 1867, 581; Chem. Centr. 1868, 401; Bull. soc. chim. [2] IX, 126; Ann. ch. phys. [4] XII, 472; Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 779.

Melilotsäure. stellung der Melilotsäure nach dem schon früher (1) angegebenen Verfahren ist es zweckmäfsig, den aus der wässerigen Abkochung des Aetherextracts des Steinklee's durch Bleiessig erhaltenen Niederschlag so lange mit Wasser auszukochen, als sich aus dem heifsen Filtrat bei längerem Stehen noch ein krystallinischer Niederschlag von melilots. Blei absetzt. Die aus diesem Bleisalz abgeschiedene und durch nochmalige Fällung mit Bleizucker gereinigte (auf 100 Pfund Kraut 3 bis 4 Loth betragende) Melilotsäure, $\mathrm{C_9H_{10}O_3}$, löst sich bei 18° in 20 Th., bei 40° in weniger als 1 Th. Wasser und auch sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt sie bei längerem Stehen in der Kälte in zollgrofsen, spiefsigen, dem Arragonit ähnlichen Krystallen, die bei 82° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Sie reagirt stark sauer, schmeckt adstringirend sauer, riecht honigartig aromatisch, in der Wärme dem Steinklee ähnlich, zersetzt kohlens. Salze mit Leichtigkeit und löst in der Wärme Eisen und Zink unter Entwickelung von Wasserstoff. Die Lösung in überschüssigem Ammoniak färbt sich, auch bei Abschlufs der Luft, allmälig indigblau und dann beim Erwärmen röthlich. Fügt man die wässerige Lösung tropfenweise zu verdünntem Eisenchlorid, so entsteht eine bläuliche Färbung, die unter Bildung eines gelblichen Niederschlags langsam verschwindet. Chlorkalk färbt die Lösung gelb und in der Wärme roth. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Melilotsäure in Salicylsäure und Essigsäure :

$$\underset{\text{Melilotsäure}}{\mathrm{C_9H_{10}O_3}} + 2\,\mathrm{H_2O} = \underset{\text{Salicylsäure}}{\mathrm{C_7H_6O_3}} + \underset{\text{Essigsäure}}{\mathrm{C_2H_4O_2}} + 4\,\mathrm{H}.$$

Destillirt man die Melilotsäure für sich, so geht neben Wasser ölartiges *Melilotsäureanhydrid*, $\mathrm{C_9H_8O_2}$, über, welches erst nach vollkommener Entwässeruug durch Chlorcalcium krystallinisch erstarrt. Es krystallisirt in grofsen,

(1) Jahresber. f. 1863, 554.

Melilotsäure.

harten, scheinbar rhombischen Tafeln, schmilzt bei 25° zu einem farblosen, das Licht stark brechenden Oel und siedet unzersetzt bei 272°. Bei gewöhnlicher Temperatur riecht es dem Cumarin, in der Wärme dem Zimmtöl und Nitrobenzol ähnlich. Es löst sich mit neutraler Reaction in Alkohol und Aether; in kaltem Wasser ist es unlöslich, beim raschen Kochen wird ein Theil gelöst, der sich beim Erkalten als milchige Trübung wieder ausscheidet, bei längerem Erwärmen löst es sich vollständig unter Bildung von Melilotsäure. Im flüssigen Zustande mit Luft in Berührung geht das Anhydrid durch Aufnahme von Wasser in Melilotsäure über und umgekehrt bildet sich etwas Anhydrid, wenn die Melilotsäure auf dem Wasserbad geschmolzen wird. — Die Salze der Melilotsäure sind meist leicht krystallisirbar, die der Alkalien und alkalischen Erden reagiren schwach alkalisch, das Ammoniaksalz und die Salze der schweren Metalloxyde dagegen sauer. Die schwer löslichen werden durch Doppelzersetzung, die leicht löslichen durch Neutralisiren der kohlens. Oxyde erhalten. Sie schmelzen leicht, färben sich (insbesondere das Barytsalz) in höherer Temperatur zuerst roth, dann violett, indem sich eben so gefärbtes Anhydrid entwickelt; bei vollkommener Zersetzung in der Glühhitze bildet sich Phenol. *Melilots. Kali*, $Є_9H_9KΘ_3$, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt strahlig blätterig, schmilzt unter Verlust des Krystallwassers bei 125° und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als ölartige Schicht abgeschieden. Das ebenfalls leicht lösliche Ammoniaksalz krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln. *Melilots. Baryt*, $2\,Є_9H_9BaΘ_3 + 3\,H_2Θ$, bildet feine, perlmutterartig-glasglänzende Nadeln, die bei 100° den Wassergehalt verlieren. Durch Erhitzen mit Barytwasser läßt es sich nicht in ein basisches Salz überführen. *Melilots. Kalk*, $Є_9H_9CaΘ_3$, ist ein in Wasser und Alkohol schwer, in Essigsäure leicht löslicher, aus kugeligen Aggregaten bestehender Niederschlag. *Melilots. Magnesia*, $Є_9H_9MgΘ_3 + 2\,H_2Θ$, bildet

Melilotsäure. schuppige, perlmutterglänzende Krystalle, die sich fettig anfühlen und leicht verwittern. *Melilots. Zink*, $2\,G_9H_9ZnO_3 + H_2O$, löst sich nur wenig in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser und krystallisirt in rosettenförmigen Gruppirungen scheinbar quadratischer Tafeln, die schon unter 100° schmelzen. *Melilots. Kupfer*, $2\,G_9H_9CuO_3 + H_2O$, ist ein in der Wärme leicht zersetzbarer spangrüner Niederschlag, der aus Weingeist in dem faserigen Malachit ähnlichen Aggregaten anschiefst. *Melilots. Blei*, $G_9H_8PbO_3$, wird aus der wässerigen Lösung der Säure durch Bleiessig und auch, wiewohl langsamer, durch Bleizucker als krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich nicht in Wasser und Alkohol, aber in überschüssigem Bleiessig löst. *Melilots. Silber*, $G_9H_9AgO_3$, ist ein voluminöser käsiger, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der aus Alkohol oder Wasser krystallisirt werden kann. Durch salpeters. Quecksilberoxydul und -oxyd wird die wässerige Lösung der Melilotsäure krystallinisch gefällt. *Melilots. Aethyl*, $G_9H_9(G_2H_5)O_3$, bildet sich beim Erwärmen von Jodäthyl mit frisch gefälltem melilots. Silber und sehr leicht auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung der Melilotsäure mit etwas concentrirter Salzsäure, als syrupdicke, in niederer Temperatur langsam erstarrende Flüssigkeit. Es krystallisirt aus Aether in grofsen monoklinometrischen Prismen, die schwach zimmtartig riechen, bei 34° schmelzen und bei 273° unzersetzt sieden. *Dibrommelilotsäure*, $G_9H_8Br_2O_3$, erhält man beim Betropfen von zerriebener Melilotsäure mit Brom und Umkrystallisiren des vom Bromüberschufs befreiten, mit kaltem Wasser gewaschenen Products aus heifsem wässerigem Weingeist. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, stark sauer reagiren, bei 115° schmelzen und ohne Zersetzung destilliren. Das Barytsalz, $2\,G_9H_7Br_2BaO_3 + 5\,H_2O$, ist in kaltem Wasser nur wenig, leicht in warmem Alkohol löslich und krystallisirt in glänzenden Nadeln. *Dinitromelilotsäure*, $G_9H_8(NO_2)_2O_3$,

Melilotsäure.

bildet sich neben Oxalsäure bei der Behandlung der Melilotsäure mit heifser concentrirter Salpetersäure. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, krystallisirt aus Alkohol in honiggelben bis schwefelgelben Prismen, färbt organische Stoffe eben so intensiv wie Pikrinsäure, schmilzt bei 155°, verpufft nicht und läfst sich gröfstentheils unzersetzt verflüchtigen. Die Salze sind gelb oder roth, krystallinisch, in Wasser schwer löslich und verpuffen beim Erhitzen. Das Ammoniaksalz wird durch Chlorbaryum zinnoberroth, durch essigs. Blei gelb, durch Chlorcalcium und salpeters. Silber gelbroth gefällt. *Melilotsäureamid*, $G_9H_{11}N\Theta_2$, bildet sich beim Auflösen von Melilotsäureanhydrid in concentrirtem Ammoniak oder auch bei längerer Einwirkung des letzteren auf melilots. Aethyl. Es krystallisirt in langen feinen Nadeln, reagirt neutral, löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether, schmilzt bei 70° und zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Ammoniak und Anhydrid. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid indigblau. — Die schon im Jahresbericht für 1865, S. 343 erwähnte Umwandlung des Cumarins in Melilotsäure gelingt nur in wässeriger, nicht in alkalischer Lösung. Fügt man zu einer Lösung des Cumarins in (etwas weingeisthaltendem) Wasser bei 40 bis 60° Natriumamalgam in kleinen Portionen und jedesmal nur dann, wenn die anfängliche alkalische Reaction der Lösung nahezu wieder verschwunden ist, so ist das Cumarin nach einigen Tagen fast völlig in Melilotsäure übergeführt, die sich aus der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit durch essigs. Blei ausfällen läfst. Der in siedendem Wasser unlösliche Theil dieses Bleiniederschlags besteht zum gröfsten Theil aus cumars. Blei, woraus sich ergiebt, dafs aus dem Cumarin, $G_9H_6\Theta_2$, bei der Einwirkung des Natriumamalgams zuerst durch Wasseraufnahme Cumarsäure, $G_9H_8\Theta_3$, und aus dieser letzteren dann durch Addition des Wasserstoffs Melilotsäure (Hydrocumarsäure), $G_9H_{10}\Theta_3$, gebildet wird.

Chlorsalylsäure.

Glutz (1) empfiehlt zur Darstellung der Chlorsalylsäure das nachstehende Verfahren. Man vermischt abgekühltes Gaultheriaöl in einem geräumigen Kolben nach und nach mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor, erwärmt dann die Mischung Anfangs im Wasserbade, schliefslich über freiem Feuer, bis bei länger fortgesetztem Kochen die Salzsäureentwickelung nachläfst. Destillirt man nun den verflüssigten Kolbeninhalt, so steigt nach Uebergang des Phosphoroxychlorids die Temperatur rasch auf 230 bis 260°. Der unter 240° destillirende Antheil besteht zur Hälfte aus Chlorsalylsäurechlorid, zur anderen Hälfte aus Salicylsäurechlorid; gegen 300° verflüchtigt sich auch etwas Chlorsalyltrichlorid. Der oberhalb 220° übergehende Antheil wird nach und nach in viel siedendes Wasser gegossen, wo sich unter starker Entwickelung von Salzsäure Alles auflöst bis auf das als schweres braunes Oel sich abscheidende Chlorsalyltrichlorid. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem weifsen Krystallbrei mit einem compacten braunen Kuchen, welcher aus einem Gemisch von Chlorsalylsäure und Chlorsalyltrichlorid besteht und dem durch Auskochen mit Wasser beträchtliche Mengen der ersteren entzogen werden können. Da die Chlorsalylsäure 881 Th., die Salicylsäure 1087 Th. Wasser von 0° zur Lösung erfordert, so wird die Scheidung beider am zweckmäfsigsten mittelst der Kalksalze nach der Angabe von Reichenbach und Beilstein (2) vorgenommen. *Chlorsalyls. Aethyl* bildet sich leicht bei der Aetherificirung mit Salzsäure als angenehm riechendes ölartiges Liquidum von dem Siedepunkt 243°.

Anissäure.

W. Körner (3) hat gezeigt, dafs die Anissäure (Methylparaoxybenzoësäure) synthetisch durch Oxydation

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 194; Zeitschr. Chem. 1867, 667; Chem. Centr. 1868, 462; Bull. soc. chim. [2] IX, 382. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 311. — (3) Bull. de l'académie royale de Belgique [2] XXIV, 152.

des Methylkresoläthers (vgl. bei Kresol) mittelst zweifach-chroms. Kali's und verdünnter Schwefelsäure mit allen Eigenschaften der gewöhnlichen Anissäure erhalten wird. Der Zusammenhang beider Verbindungen ergiebt sich aus der Gleichung :

Methylkresoläther — Anissäure (Methylparaoxybenzoësäure)

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{OCH_3}\\\mathrm{CH_3}\end{cases} + 3\,\mathrm{O} = \mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{OCH_3}\\\mathrm{CO_2H}\end{cases} + \mathrm{H_2O}.$$

Anissäure und Chloracetyl wirken nach A. Baltzer (1) bei 100° nicht auf einander ein.

Anisaldehyd.

Durch Digestion von Anisaldehyd mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entstehen, nach C. Saytzeff (2), zwei krystallinische Körper, von denen der eine A sich unmittelbar aus der alkoholischen Lösung, der andere B erst auf Zusatz von Wasser abscheidet. Die Verbindung A hat die Formel $C_{16}H_{18}O_4$, löst sich kaum in Wasser, leicht in Aether oder siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln oder Pyramiden mit vorwiegender Pinakoïdbasis; sie schmilzt bei 172°, erstarrt bei 140°, und zerfällt bei der Destillation in Anisaldehyd und Anissäure. Mit concentrirter Salpetersäure färbt sie sich kirschroth, unter Bildung einer ölartigen Flüssigkeit, die bei weiterer Einwirkung in Anissäure übergeht. Auch Chromsäure bewirkt die Oxydation zu Anissäure. — Die zweite Verbindung B ist in siedendem Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in feinen Nadeln, schmilzt bei 125° und verhält sich gegen Oxydationsmittel ähnlich wie der Körper A, dem sie auch in der Zusammensetzung nahe steht.

Protocatechusäure.

L. Barth (3) hat einige Versuche zur Beantwortung der Frage angestellt, ob die Protocatechusäure eine zwei-

(1) Aus den Verh. der naturf. Gesellsch. in Zürich 1867, 310 in Zeitschr. Chem. 1868, 220. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 678; Bull. soc. chim. [2] IX, 499. — (3) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 30; Ann. Ch. Pharm. CXLII, 246; J. pr. Chem. CI, 120; Zeitschr. Chem. 1867, 275; Chem. Centr. 1867, 360; Bull. soc. chim. [2] IX, 125; Ann. ch. phys. [4] XII, 471.

Protocatechusäure. oder dreibasische Säure ist und ob ihre Beziehung zur Gallussäure sich auch durch Ueberführung in diese letztere darthun läfst. — Aus einer Mischung der concentrirten Lösung des einbasischen Barytsalzes mit gesättigtem Barytwasser setzen sich nach einiger Zeit krustenförmig verwachsene Warzen eines basischen Barytsalzes ab, welches mit der Formel $G_7H_3Ba_3\Theta_4$ (bei 130°) dem von Strecker (1) dargestellten dreibasischen Bleisalz entspricht. — *Bromprotocatechusäure*, $G_7H_5Br\Theta_4$, erhält man leicht durch Zusammenreiben der Säure mit Brom und Umkrystallisiren des im Wasserbad erwärmten Products aus heifsem Wasser. Sie krystallisirt in feinen, wasserfreien, rhombischen Nadeln und liefert durch Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von 4 Th. Kalihydrat bis zur breiigen Consistenz, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether eine in rhombischen Nadeln krystallisirbare Säure, welche in ihrem Verhalten und annähernd auch in der Zusammensetzung mit der Gallussäure, $G_7H_6\Theta_5 + H_2\Theta$, übereinstimmt. — Barth spricht sich für die Identität der Carbohydrochinonsäure mit Protocatechusäure aus, sofern beide Säuren gleiche Reaction, Schmelzpunkt und Krystallform haben und sofern beide beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140° neben Kohlensäure ein Gemisch von Hydrochinon und Oxyphensäure liefern.

Gallussäure. Vermischt man, nach J. Löwe (2), eine kalt gesättigte Lösung von Gallussäure mit salpeters. Silber, so entsteht — aber erst beim Reiben der Gefäfswände mit einem Glasstab — ein weifser Niederschlag von galluss. Silber, der sich nach einiger Zeit, selbst im Dunkeln, unter Ausscheidung von metallischem Silber schwärzt. Die überstehende Lösung läfst dann nach der Entfernung des Silberüberschusses beim Verdunsten einen gelben, stark klebenden

(1) Jahresber. f. 1861, 387. — (2) J. pr. Chem. CII, 111; Zeitschr. Chem. 1868, 111; Bull. soc. chim. [2] IX, 388; N. Arch. ph. nat. XXXI, 330.

Gallussäure.

Rückstand, in welchem sich jedoch noch Krystalle von Gallussäure erkennen lassen. Zersetzt man dagegen eine Lösung von galluss. Baryt, wie sie durch Digestion von kohlens. Baryt mit der Säure bei Luftabschlufs erhalten wird, mit einem Ueberschufs an salpeters. Silber, so entsteht sogleich ein tief schwarzer Niederschlag, in welchem bald feinzertheiltes, graues metallisches Silber zu erkennen ist. Die abfiltrirte, durch Chlorbaryum vom Silberüberschufs befreite Flüssigkeit giebt dann mit essigs. Blei einen gelben Niederschlag, aus welchem durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine tiefgelbe Lösung erhalten wird. Der beim Verdampfen dieser Lösung bleibende, gummiartige, in kaltem Wasser leicht lösliche, sauer reagirende, adstringirend schmeckende Rückstand zeigt in seinem Verhalten gegen organische Basen, Leimlösung, thierische Haut und Metallsalze eine so grofse Uebereinstimmung mit der Eichengerbsäure, dafs Löwe annimmt, die letztere sei ein Oxydationsproduct der Gallussäure.

Eine Lösung von freier Gallussäure setzt nach C. Barfoed (1) auf Zusatz von salpeters. Silber in der Kälte erst nach einigen Minuten, in der Wärme sogleich metallisches Silber als grauen Niederschlag und als Spiegel ab. Eine überschüssige Säure enthaltende Lösung von galluss. Alkali giebt dagegen einen weifsen krystallinischen Niederschlag, der sich leicht in Salpetersäure und unter dunkler Färbung auch in Ammoniak löst. Beim Stehen wird der Niederschlag grau und beim Erhitzen mit der überstehenden Flüssigkeit bildet sich ein schöner Silberspiegel. Ist die Lösung des galluss. Salzes wenn auch nur ganz schwach alkalisch, so färbt sie sich auf Zusatz des Silbersalzes, ähnlich wie eine Lösung von Gerbsäure, dunkelbraun.

Von der Zusammensetzung des nachstehend beschriebenen Barytsalzes und anderer schon bekannter Salze aus-

(1) J. pr. Chem. CII, 314.

Gallussäure. gehend betrachtet H. Hlasiwetz (1) die Gallussäure als eine vierbasische Säure. Vermischt man die durch Sättigung der Gallussäure erhaltene Lösung des sauren Salzes mit Barytwasser, so entsteht ein weifser, bei Luftzutritt sehr rasch dunkelblau werdender Niederschlag. Nimmt man die Fällung und das Auswaschen mit ausgekochtem Wasser bei völligem Luftabschlufs (in einer Atmosphäre von Wasserstoff) vor, so gelingt es bei raschem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure, das Salz so rein zu erhalten, dafs seine Zusammensetzung (bei 150°) der Formel $Є_7H_2Ba_4Θ_5$ entspricht; lufttrocken enthält es 5 Mol. (17 pC.) Wasser.

Nach E. Grimaux (2) tritt beim Zusammenreiben von Gallussäure mit Brom eine lebhafte Reaction ein und das unter Entwickelung von Bromwasserstoff sich rasch entfärbende Gemenge enthält, je nach dem Verhältnifs des angewendeten Broms, Mono- oder Dibromgallussäure. Die mit 1 Mol. Brom und 1 Mol. Gallussäure (etwa gleiche Gewichte) dargestellte *Monobromgallussäure*, $Є_7H_5BrΘ_5 = Є_6HBr\begin{cases}ЄΘ_2H \\ (HΘ)_3\end{cases}$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in kleinen, durchsichtigen, gelben hexagonalen Tafeln, die bei 100° weifs und undurchsichtig werden; aus heifs gesättigter Lösung schiefst sie in farblosen Nadeln an. Sie ist leicht löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung, oxydirt sich leicht an der Luft bei Gegenwart von Alkalien und färbt sich mit Kalk- oder Barytwasser rosenroth, grünlich und orangegelb, mit Ammoniak und Kali orangegelb, mit Eisen-

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 23; J. pr. Chem. CI, 113; Zeitschr. Chem. 1867, 273; Chem. Centr. 1867, 356; Bull. soc. chim. [2] IX, 500. — (2) Compt. rend. LXIV, 976; Bull. soc. chim. [2] VII, 479; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 233; J. pr. Chem. CIV, 227; Zeitschr. Chem. 1867, 431; Chem. Centr. 1867, 844.

chlorid schwarz. — Die *Dibromgallussäure*, $G_7H_4Br_2\Theta_5$ (bei 135° getr.) erhält man durch Zusammenreiben der Säure mit einem Ueberschuſs (2 bis 3 Th.) an Brom und Auflösen des Products in dem dreifachen Gewicht siedenden Wassers. Sie bildet sich auch neben der einfach gebromten Säure und schieſst dann später als die letztere an. Sie krystallisirt in langen zerbrechlichen Nadeln oder prismatischen Blättern, welche bei 100° noch ein Mol. Wasser enthalten. Sie löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, in Aether und Alkohol, färbt sich mit Kalk- oder Barytwasser rosenroth, hellgrün bis dunkelroth, in ätherischer Lösung mit Barytwasser indigblau und dann mit Wasser roth. Ammoniak, Kali und Natron geben mit der Säure eine orangegelbe, beim Verdünnen rosenroth werdende, Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung.

Gallussäure.

Auch H. Hlasiwetz (1) hat über einige gebromte Säuren Mittheilung gemacht. *Bromgallussäure*, $G_7H_4Br_2\Theta_5$, erhielt Er nach demselben Verfahren wie Grimaux aus der heiſs bereiteten wässerigen Lösung in bräunlich gefärbten monoklinometrischen Krystallen von den beim Gyps oft beobachteten Formen. Sie löst sich schwer in kaltem, sehr leicht in heiſsem Wasser, färbt sich mit Eisenchlorid prächtig violettblau, mit Ammoniak feuerroth, dann braun und giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der sich beim Schütteln indigblau färbt. — Die in gleicher Weise erhaltene *Brompyrogallussäure*, $G_6H_3Br_3\Theta_3$, bildet hell lederfarbige flache Nadeln des rhombischen Systems, die sich etwas schwerer in heiſsem Wasser lösen, als die Bromgallussäure, sich aber gegen Reagentien fast genau wie diese verhalten. — *Bromoxyphensäure*, $G_6H_2Br_4\Theta_2$, ist in

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 33; J. pr. Chem. CI, 63; Ann. Ch. Pharm. CXLII, 249; Zeitschr. Chem. 1867, 285; Chem. Centr. 1867, 382; Bull. soc. chim. [2] IX, 501.

Wasser unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in lichtröthlich bräunlichen Nadeln des rhombischen Systems. Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelblau, mit Aetzkali goldgelb und wird durch Barytwasser gallertartig gefällt.

Oxalsäure. C. Scheibler (1) beobachtete, dafs das in Wasser fast unlösliche oxals. Blei, ähnlich wie auch der oxals. Kalk, im Zuckersaft der Runkelrüben, vielleicht in Folge von dessen Gehalt an citronens. Salzen, löslich ist.

Oxalohydroxamsäure. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf oxals. Aethyl bilden sich, nach H. Lossen (2), zwei der Formel $C_2H_4N_2O_4$ (oder einem Multiplum derselben) entsprechende Säuren :

Hydroxylamin		Oxals. Aethyl		Neue Säure		Alkohol
$2NH_3O$	+	$C_2(C_2H_5)_2O_4$	=	$C_2H_4N_2O_4$	+	$2C_2H_6O$.

Die eine, bis jetzt allein untersuchte, *Oxalohydroxamsäure* genannte Säure, scheidet sich als Hydroxylaminsalz, $C_2H_4N_2O_4, NH_3O$, in dünnen Blättchen aus, wenn man eine wenige Minuten im Sieden erhaltene alkoholische Lösung von 1 Mol. oxals. Aethyl und etwas mehr als 3 Mol. Hydroxylamin erkalten läfst. Die durch Zersetzung dieses Salzes mit verdünnter Salzsäure erhaltene Oxalohydroxamsäure bildet in kaltem Wasser schwer lösliche mikroscopische Prismen, die bei 105° verpuffen. Die Salze sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und explodiren bei 130 bis 180° oder beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure mit lautem Knall. Das Hydroxylaminsalz zersetzt sich langsam unter 100°, verpufft bei 105° und bewirkt auf Papier oder der Haut eine röthliche, durch stärkere Säuren verschwindende Färbung. Das Kalisalz, $C_2H_3KN_2O_4$, krystallisirt aus siedendem Wasser in warzenförmigen Aggregaten, das Natronsalz, $C_2H_3NaN_2O_4$, in

(1) Aus der Zeitschr. f. die Rübenzucker-Industrie 1866, 515 in Zeitschr. Chem. 1867, 62. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 129; Bull. soc. chim. [2] VIII, 117.

kleinen Tafeln, das Kalksalz, $G_2H_2Ca_2N_2O_4$ und das Zinksalz, $G_2H_2Zn_2N_2O_4$, sind flockige, allmälig körnig krystallinisch werdende, in Wasser ganz unlösliche Niederschläge. Das mit einem Gehalt von 43 pC. Baryum vielleicht der Formel $G_6H_8Ba_4N_6O_{12}$ entsprechende Barytsalz ist in Wasser so gut wie unlöslich, bildet mikroscopische linsenförmige Krystalle und zerfällt in Berührung mit Salpetersäure in Kohlensäure und Oxalsäure.

Oxanilsäure.

Zur Gewinnung der Oxanilsäure durch Zusammenschmelzen von Anilin mit einem grofsen Ueberschufs von Oxalsäure (1) ist es nach A. Claus (2) zweckmäfsig, die geschmolzene Masse mit Wasser auszuziehen, die Lösung mit überschüssigem Kalk zu kochen und das mit Schwefelsäure übersättigte Filtrat mit Aether zu schütteln, der Oxanilsäure aufnimmt. — Sofern beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Oxanilsäure unter Entwickelung von Stickgas nur Phenol und Oxalsäure gebildet wird, nimmt Claus an, dafs dem Stickstoffatom die Rolle des verbindenden Glieds der beiden Kohlenstoffkerne der Oxanilsäure zuzuschreiben und die letztere demnach als Oxaphenylaminsäure, $G_6H_5 - NH - GO - GO_2H$ zu betrachten sei.

Diäthoxalsäure.

E. Th. Chapman und M. H. Smith (3) empfehlen zur Darstellung des Diäthoxalsäureäthers (4), $G_6H_{11}(G_2H_5)O_3$, das folgende Verfahren als expeditiv und eine reichliche Ausbeute gebend. Man bringt in eine Flasche, die mindestens die dreifache Capacität des ganzen einzufüllenden Flüssigkeitsvolumes hat, frisch und fein gekörntes, getrocknetes und noch heifses Zink, giefst sogleich die von Frankland und Duppa vorgeschriebene Mischung (409 Grm. Jodäthyl und 191 Grm. oxals. Aethyl) und hierauf eine

(1) Jahresber. f. 1847/48, 598. — (2) Ber. der naturf. Ges. in Freiburg i. Br. 1867; Zeitschr. Chem. 1868, 158. — (3) In der S. 338 angeführten Abhandlung. — (4) Jahresber. f. 1863, 375; f. 1864, 372; f. 1865, 378.

Diäthoxalsäure.

kleine Menge einer Mischung von 1 Th. Zinkäthyl und 2 Th. Aether zu, bringt die Flasche in ein kaltes Wasserbad und verbindet sie mit einem umgekehrten Kühler. Zur Einleitung der Reaction erhitzt man gelinde, bis die Destillation beginnt, läfst alsdann das Wasser des Bades abfliefsen, überläfst die Mischung einige Stunden sich selbst und beendigt die Einwirkung schliefslich durch nochmaliges gelindes Erhitzen. Nachdem die Mischung wieder abgekühlt ist, giefst man so viel heifses Wasser zu, dafs sich dieselbe gut durchschütteln läfst, spült alles in ein Destillirgefäfs von Zinn und destillirt über freiem Feuer. Das aus drei Schichten bestehende Destillat schüttelt man mit etwa 40 CC. Aether, giefst die ätherische Schichte von der wässerigen ab, destillirt sie, schüttelt mit dem unterhalb 120° übergegangenen Antheil den wässerigen Rückstand, destillirt abermals und entzieht durch wiederholte gleiche Behandlung dem Wasser den Aether so viel als möglich. Der minder flüchtige Antheil des ganzen Destillates wird nun getrocknet und der reine, bei 175° siedende Diäthoxalsäureäther durch fractionirte Destillation isolirt, wobei nur Spuren einer Verbindung von höherem Siedepunkt zurückbleiben. Die folgenden Daten zeigen, dafs ein geringer Zusatz von Zinkäthyl die Reaction wesentlich erleichtert, ein gröfserer aber keinen Vortheil bringt.

Bei Anwendung von	und Zinkäthyl	betrug die Dauer der Reaction	die Ausbeute
409 Grm. Jodäthyl, 191 Grm. oxals. Aethyl	0 Grm.	15 Stunden	82 Grm.
	1 „	5 „	90 „
	5 „	2 „	105 1/3 „
	22 1/4 „	2 1/4 „	104 „

Gegenwart von Wasser (Feuchtigkeit des Zinks) hindert die Einwirkung oder erschwert sie in hohem Grade.

Mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure in gelinder Wärme behandelt, wird nach denselben Chemikern die Diäthoxalsäure, $C_6H_{12}O_3$, unter Bildung von Kohlensäure und Propion, $C_5H_{10}O$ (65,1 pC.

Diäthoxalsäure.

vom Gewicht der Säure betragend) nach der S. 341 gegebenen Gleichung zerlegt. Zur Darstellung des Propions kann Diäthoxalsäureäther durch Kalilauge zersetzt und nach dem Abdestilliren des Alkohols das rohe Kalisalz der Oxydation unterworfen werden. Das so erhaltene Propion stimmt in Geruch und den übrigen Eigenschaften mit dem von Wanklyn (1) beschriebenen überein. Es siedet constant bei 101°. Sein spec. Gew. ist bei 0° = 0,8145, bei 15° = 0,8015, Wasser von 4° als Einheit gesetzt. Es löst sich in etwa 24 Th. Wasser, viel weniger in Salzlösungen; mit saurem schwefligs. Natron verbindet es sich nicht. Durch Erhitzen mit schwefels. Bichromatlösung wird es nur langsam, im geschlossenen Rohr aber nach etwa 15stündiger Einwirkung vollständig zu Propionsäure und Essigsäure oxydirt. Vgl. S. 341.

A. Geuther (2) hat über Versuche berichtet, welche unter Seiner Leitung von B. Wackenroder ausgeführt wurden, um die Nichtidentität der Diäthoxalsäure mit Leucinsäure festzustellen und darüber zu entscheiden, ob die erstere als Diäthylglycolsäure zu betrachten ist. In Bezug auf die erste Frage hat der Vergleich einiger leucins. (3)

(1) *Propion* aus Natriumäthyl und Kohlenoxyd (Jahresber. f. 1866, 311). Identisch hiermit ist *Propion* aus propions. Baryt (Morley, Jahresber. f. 1851, 437); *Propion* aus Zinkäthyl und Chlorpropionyl (Freund, Jahresber. f. 1860, 313). Isomer und sämmtlich mit saurem schwefligs. Natron verbindbar sind *Propion* (*Aethylpropylaldehyd*) aus Butteressigsäure, Siedep. 110° (Limpricht und v. Uslar, Jahresber. f. 1855, 509); *Aethylaceton* (*Dimethylaceton*) aus essigs. Salzen, Siedep. 90-95° (Fittig, Jahresber. f. 1859, 341); *Aethylaceton* aus äthylacetonkohlens. Aethyl, Siedep. 101° (Frankland und Duppa, Jahresber. f. 1865, 307); *Methyl-Butyral* aus butters. Kalk, Siedep. 111° (Friedel, Jahresber. f. 1858, 295); ferner *Valeraldehyd*, Siedep. 101°. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. III, 421; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 705; Chem. Centr. 1867, 897, 913; Bull. soc. chim. [2] X, 34. — (3) Bezüglich der leucins. Salze bezieht Geuther sich auf die Angaben von Waage (Jahresber. f. 1861, 381) und Thudichum (ebendaselbst 780).

Diäthoxalsäure.

und diäthoxals. Salze Folgendes ergeben. — *Diäthoxals. Ammoniak* schiefst bei dem Verdunsten der Lösung von Diäthoxalsäure in überschüssigem Ammoniak über concentrirter Schwefelsäure in grofsen farblosen blätterigen Krystallen an; *leucins. Ammoniak* ist unkrystallisirbar. *Diäthoxals. Zinkoxyd* scheidet sich aus der verdünnten kochenden Lösung der Säure auf Zusatz von essigs. Zinkoxyd in zu wawellitartigen Formen gruppirten Nadeln aus, die im trockenen Zustande Atlasglanz haben. Es ist wasserfrei, schwerlöslich in kaltem und noch weniger in heifsem Wasser (die kalt bereitete Lösung scheidet bei dem Erhitzen Salz ab); in kochendem Weingeist löst es sich schwieriger als in Wasser und in absolutem Alkohol fast nicht. *Leucins. Zinkoxyd* krystallisirt mit 1 Aeq. Krystallwasser in Schuppen, die sich in heifsem Wasser leichter als in kaltem und noch leichter in heifsem Weingeist lösen. Auch das *diäthoxals. Kupferoxyd* weicht als unkrystallisirbares leichtlösliches Salz von dem *leucins. Kupferoxyd,* das ein schwerlöslicher Niederschlag ist, — und das *diäthoxals. Silberoxyd* durch seinen (1 Aeq. betragenden) Wassergehalt von dem wasserfreien *leucins. Silberoxyd* ab. Diese Verschiedenheiten lassen keinen Zweifel darüber, dafs die Diäthoxalsäure nicht mit der Leucinsäure identisch ist.

Versuche zur Darstellung der (mit der Diäthoxalsäure zu vergleichenden) Diäthylglycolsäure aus Aethylglycolsäure blieben ohne Erfolg. Aethylglycols. Natron nahm zwar, mit Natrium im Oelbade auf 150° erhitzt, eine kleine Menge des Metalls auf (wohl in Folge eines Wassergehaltes), allein das Product bildete mit Alkohol und Jodäthyl nur Aethylglycolsäureäther und Aethylglycolsäure. Eben so wenig gelang die Zersetzung des Aethylglycolsäureäthers durch Erhitzen mit trockenem Aethernatron auf 150°. Mit Natrium im Oelbad auf 120 bis 140° erhitzt, verwandelte sich der Aether unter Gasentwickelung in eine braune dickliche Masse, welche nach weiterem Erhitzen mit der für das Natrium berechneten Menge Jodäthyl durch

Diäth-oxalsäure.

Destillation neben unverändertem Aethylglycolsäureäther (zwischen 170 und 180° destillirend) 1) einen bei 251 bis 255° siedenden Antheil, von der Formel $C_{20}H_{36}O_{10}$, und 2) einen bei 270° siedenden, von der Formel $C_{24}H_{44}O_{10}$ lieferte. Die erste Verbindung, eine gelbliche ölige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,01 bei 19°, betrachtet Geuther als *Di-äthylglycolsäureäther*, die zweite als *Aethyl-Di-äthylglycolsäureäther*.

Die vergleichende Prüfung des Verhaltens der Diäthoxalsäure und des Aethylglycolsäureäthers gegen einige Reagentien ergab die folgenden Resultate. Wird Diäthoxalsäureäther mit dem dreifachen Volum rauchender Salzsäure im geschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt, so zerfällt er unter Bildung von Aethylchlorür und Abscheidung der Diäthoxalsäure, welche nach dem Verdampfen der wässerigen Lösung rein zurückbleibt (der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten Säure wurde bei 74,5° gefunden. Ein Theil derselben löst sich in 2,85 Th. Wasser von 17,5°). Wird der Aether längere Zeit (10 Stunden) mit Salzsäure auf 150° erhitzt, so zerfällt die Diäthoxalsäure unter Bildung von *Aethylcrotonsäure*, $C_6H_{10}O_2$, und *Propion*, $C_5H_{10}O$, als Hauptproducten. Man trennt dieselben am besten in der Weise, dafs man den wässerigen Theil des braungefärbten Röhreninhaltes und eben so den öligen (diesen unter Zusatz von Wasser) destillirt, das ölige Destillat von dem wässerigen trennt, diesem durch wiederholte Rectification den noch gelösten Antheil entzieht, die vereinigten öligen Flüssigkeiten mit Natronlauge sättigt und abermals destillirt. Das noch alkohol- und wasserhaltige Product wird durch Schütteln mit Chlorcalcium vom Wasser und dem gröfsten Theil des Alkohols befreit und liefert bei der Rectification Propion vom Siedepunkt 101° und dem spec. Gewicht 0,811 bei 11,5° und in allen Eigenschaften mit der von Freund, Morley und Wanklyn dargestellten Verbindung (vgl. S. 453) übereinstimmend. Die rückständige alkalische Flüssigkeit trübt sich beim

Diäthoxalsäure.

Uebersättigen mit Schwefelsäure und scheidet die Aethylcrotonsäure als krystallinisch erstarrendes Oel ab; durch Destillation mit Wasserdämpfen wird sie rein erhalten (der in dem wässerigen Destillat gelöste Antheil läfst sich durch öfteres Cohobiren noch zum Theil gewinnen). Die Aethylcrotonsäure krystallisirt in langen farblosen Nadeln von eigenthümlichem Geruch, bei 41,5° schmelzend und schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig; sie ist schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Das von Frankland und Duppa als seifenartig beschriebene Barytsalz schiefst bei dem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in schönen farblosen Krystallen an; auch das leichtlösliche Ammoniaksalz krystallisirt gut in breiten Nadeln, verliert aber durch Verdunstung leicht Ammoniak. Geuther giebt für die Zersetzung des Diäthoxalsäureäthers durch Salzsäure in höherer Temperatur die Gleichung:

$$\underset{\text{Diäthoxals. Aether}}{8\,C_6H_{11}(C_2H_5)O_3} + 8\,HCl + H_2O = \underset{\text{Aethylcrotonsäure}}{2\,C_6H_{10}O_2} + \underset{\text{Propion}}{3\,C_5H_{10}O} + \underset{\text{Aethylchlorür}}{8\,C_2H_5Cl} + \underset{\text{Alkohol}}{8\,C_2H_6O} + 5\,CO_2.$$

Fünffach-Chlorphosphor wirkt nur in der Wärme auf Diäthoxalsäure unter Entwickelung von Salzsäure, aber ohne Bildung von Chloräthyl ein. Man erhält nach Beendigung der Reaction, welche zwischen gleichen Molecülen der beiden Verbindungen erfolgt, eine flüssige Mischung, aus welcher ein etwaiger Ueberschufs von Fünffach-Chlorphosphor unverändert krystallisirt. Wird das Product zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids in Wasser eingetragen, so bleibt eine farblose dickliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch zurück, die aber durch das anhaftende Wasser langsam (rascher beim Erhitzen mit Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 100°) in Salzsäure und Diäthoxalsäure zerfällt. Geuther betrachtet diese Flüssigkeit als *Diäthoxalsäurechlorid*, $C_6H_{11}O_2Cl$, gebildet nach der Gleichung $C_6H_{12}O_3 + PCl_5 = C_6H_{11}O_2Cl + POCl_3$

Diäth-oxalsäure.

+ HCl. Wird dagegen die bei der Einwirkung von Fünf-fach-Chlorphosphor erhaltene Mischung unmittelbar der Destillation unterworfen, so geht zuerst Phosphoroxychlorid, später unter Aufschäumen und Bräunung der Masse und raschem Steigen des Thermometers eine ölige Flüssigkeit über, die sich mit Wasser zu Aethylcrotonsäure und Salzsäure umsetzt und folglich *Aethylcrotonsäurechlorid* ist, gebildet nach der Gleichung :

Diäthoxalsäurechlorid — Aethylcrotonsäurechlorid

$$C_6H_{11}O_2Cl \;-\; H_2O \;=\; C_6H_9OCl,$$

entsprechend der von Frankland und Duppa beobachteten Verwandlung des Diäthoxalsäureäthers in Aethylcrotonsäureäther bei der Behandlung mit Phosphorchlorür oder Phosphorsäureanhydrid.

Aethylglycolsäureäther wird dagegen bei der Destillation mit Phosphorchlorür oder Phosphorsäureanhydrid zwar theilweise unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, Entweichen von Salzsäure und (mit Phosphorsäure) eines mit blauer Flamme brennenden Gases zersetzt, das Destillat besteht aber im Wesentlichen aus dem unveränderten Aether. Mit dem dreifachen Volum concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, zerfällt der Aether unter Bildung von Chloräthyl und Glycolsäure nebst wenig Aethylglycolsäure. In der Aethylglycolsäure ist das Aethyl demnach weniger innig mit der Glycolsäure verbunden, als in der Diäthoxalsäure.

Geuther geht auf Grund dieser Beobachtungen in Betrachtungen über die Constitution der Diäthoxalsäure und Dimethoxalsäure einerseits und der isomeren Säuren andererseits ein und kommt zu dem Schlufs, dafs die Leucinsäure sich von dem „simplexen“ Caproylen, C_6H_{12}, die Diäthoxalsäure dagegen von dem „triplexen“ Triäthylen $(C_2H_4)_3$ ableitet, und dafs die Aethylcrotonsäure als Aethylacetylessigsäure, $CH_2CO(C_2H_4C_2H_2)H_2O$, aufgefafst werden kann.

Diäthoxalsäure.

Aethomethoxalsäure liefert nach E. Th. Chapman und M. H. Smith (1) bei der Oxydation mittelst einer zehnprocentigen Chromsäurelösung neben viel Kohlensäure Methylaceton, $\mathrm{C_4H_8O}$:

$$\underset{\text{Aethomethoxalsäure}}{\left.\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{CH_3}\end{array}\right\}\mathrm{HO}\\ \mathrm{COHO}\end{array}\right\}} + \mathrm{O} = \underset{\text{Methylaceton}}{\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{CH_3}\end{array}\right\}\mathrm{O}} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2}.$$

Das etwas nach Propion riechende Methylaceton siedet zwischen 82 und 83° und bildet mit zweifach-schwefligs. Salzen sehr leicht lösliche, bei 100° zersetzbare Verbindungen. Durch weitere Behandlung mit Chromsäure geht es in Essigsäure über :

$$\underset{\text{Methylaceton}}{\mathrm{C_4H_8O}} + \mathrm{O_3} = \underset{\text{Essigsäure}}{2\,\mathrm{C_2H_4O_2}}.$$

Dimethoxalsäure, $\mathrm{C_4H_8O_3}$ (2), liefert bei gleicher Behandlung Kohlensäure, Wasser und gewöhnliches Aceton. — Auf Grund dieser Ergebnisse stellen Chapman und Smith die allgemeine Regel auf, dafs die primären Säuren der Milchsäurereihe (diejenigen, welche Wasserstoff und ein Alkoholradical an Kohlenstoff gebunden enthalten) bei beschränkter Oxydation unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff Aldehyde liefern, die secundären (diejenigen, welche zwei Alkoholradicale an Kohlenstoff gebunden enthalten) Acetone, nach der Gleichung :

$$\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C_nH_{2n+1}}\\ \mathrm{C_mH_{2m+1}}\end{array}\right\}\mathrm{HO}\\ \mathrm{COHO}\end{array}\right\} + \mathrm{O} = \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C_nH_{2n+1}}\\ \mathrm{C_mH_{2m+1}}\end{array}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2},$$

in welcher die Werthe von n und m positive ganze Zahlen sind, oder einer derselben = Null wird. Man hat :

Bei Milchsäure (welche durch Oxydation Aldehyd liefert)	n = 1;	m = 0.
Bei Dimethoxalsäure	n = 1;	m = 1.
Bei Aethomethoxalsäure	n = 2;	m = 1.
Bei Diäthoxalsäure	n = 2;	m = 2.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 296; Zeitschr. Chem. 1867, 440; Chem. Centr. 1867, 765. — (2) Jahresber. f. 1864, 373.

Die genannten Chemiker finden dieses Verhalten sowohl zur Darstellung von Ketonen, als zur Untersuchung isomerer Fettsäuren (durch Verwandlung derselben in gebromte Säuren, Ueberführung in Oxysäuren und Oxydation dieser letzteren) verwerthbar.

Nach einer vorläufigen Notiz von W. Morkownikoff (1) sind Städeler's Acetonsäure, Frankland's Dimethoxalsäure und die aus Monobromisobuttersäure entstehende Isooxybuttersäure (2) als identisch zu betrachten.

Bernsteinsäure.

Um Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage nach der Homologie der Bernsteinsäure mit Oxalsäure zu gewinnen, hat Claus (3) das Verhalten der ersteren Säure zu einigen Agentien geprüft, welche auf Oxalsäure in ganz bestimmter Weise einwirken. Er fand, daſs Bernsteinsäure, entgegen den Vermuthungen und vorläufigen Angaben von Church (4), durch nascirenden Wasserstoff nicht reducirt wird. Kocht man die wässerige Lösung der Säure mit granulirtem Zink, so wird dieses unter heftiger Wasserstoffentwickelung angegriffen, indem sich bernsteins. Zinkoxyd als krystallinischer Niederschlag abscheidet; es bildet sich dabei, selbst nach mehrstündigem Kochen oder auf Zusatz von Schwefelsäure, keine Spur einer anderen flüchtigen oder nicht flüchtigen Säure. Ebensowenig wird die Bernsteinsäure in der wässerigen oder in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Natriumamalgam verändert. Es gelingt ferner nicht, im Bernsteinsäureäther nach dem von Frankland und Duppa (5) für den Oxalsäureäther beschriebenen Verfahren Wasserstoff durch Alkoholradicale

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 434; ausführlich mit theoretischen Betrachtungen Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 339. — (2) Jahresber. f. 1866, 314. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 49; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 136; Bull. soc. chim. [2] VIII, 353. — (4) Jahresber. f. 1863, 370. Vgl. auch eine hierauf bezügliche Discussion zwischen Church und Claus, Laboratory I, 62; Chem. News XVI, 209, 219. — (5) Jahresber. f. 1863, 375.

Bernsteinsäure.

zu ersetzen. Durch längeres Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäureäthyläther mit 1, 2 oder 4 Mol. Jodäthyl und überschüssigem Zink erhielt Claus unter schliefslicher Entwickelung eines Gases (wahrscheinlich Aethyl) eine gelbe pflasterähnliche Masse, die an der Luft wie durch Wasser unter Wasserstoffentwickelung in Zinkoxyd, basisches Jodzink und gewöhnlichen Bernsteinsäureäther zersetzt wurde. Absoluter Aether löst die gelbe Masse mit Hinterlassung von basischem Jodzink und Zinkoxyd auf; die Lösung hinterläfst nach dem Verdunsten eine gummöse gelbe jodhaltige Substanz, welche beim Erhitzen und auch durch Wasser unter Abscheidung von gewöhnlichem Bernsteinsäureäther zerlegt wird. Es gelang Claus nicht, aus dieser Substanz, welche Er als ein, Jodzink und bernsteins. Zinkomonäthyl ($\Theta_2H_5Zn . \Theta_2\Theta - \Theta_2H_4 - \Theta\Theta_2 . Zn\Theta_2H_5$) enthaltendes Gemenge betrachtet und deren Bildungsweise Er eingehend bespricht, die letztere Verbindung rein zu isoliren. Bernsteins. Amyl wurde ferner durch mehrstündige Einwirkung von Natriumamalgam und schliefsliches Erhitzen der Mischung mit Wasser (abgesehen von einer theilweisen Zersetzung in Bernsteinsäure und Amylalkohol) nicht verändert (1). Aus diesem Verhalten, welches Claus in ganz gleicher Weise auch für Sebacylsäure und Sebacylsäureäther constatirte, folgert Derselbe, dafs Oxalsäure einerseits und Bernsteinsäure sowie die Sebacylsäure andererseits verschiedenen Reihen angehören. Er bespricht den innigen Zusammenhang, welcher zwischen Oxalsäure und Essigsäure besteht und glaubt, dafs die mit der Oxalsäure wirklich homologe Bernsteinsäure als Butoxalsäure dieselben Beziehungen zu Buttersäure zeigen müfste; sie würde durch Wasserstoff zu Butyllactinsäure reducirt werden und durch die Einwirkung von Jodäthyl und Zink

(1) Fehling hatte bei Anwendung von Kalium aus Bernsteinsäureäthyläther einen Körper von der Zusammensetzung $\Theta_6H_8\Theta_3$ erhalten. Ann. Ch. Pharm. XLIX, 192.

Bernsteinsäure.

Diäthylbutyllactinsäure liefern. Den Ausdruck für ihre Constitution und ihre Beziehungen sieht Claus in den Formeln

Essigsäure	Buttersäure
$H\Theta_2C - CH_3$	$H\Theta_2C - CH_2 - CH_2 - CH_3$
Oxalsäure	Butoxalsäure
$H\Theta_2C - C\Theta_2H$	$H\Theta_2C - CH_2 - CH_2 - C\Theta_2H$

Gewöhnliche Bernsteinsäure

$$H\Theta_2C - CH . CH_3 - C\Theta_2H.$$

Die mehrfach beobachtete Bildung von Bernsteinsäure aus Buttersäure (1) beruht nach Claus' Versuchen nicht auf einer einfachen Oxydation, sondern auf einer tiefergehenden Zersetzung und ist immer nur höchst unbedeutend.

Von Chlorpropionsäure ausgehend, die aus Lactylchlorid bereitet war, hatte H. Müller (2) Cyanpropionsäureäther und aus diesem durch Kochen mit Kalilauge eine kleine Menge einer krystallisirbaren Säure erhalten, welche Er nach dem Geruch ihres Dampfes als Bernsteinsäure betrachtete. Er vermuthete hiernach, dafs die von Simpson entdeckte Bildung der Bernsteinsäure aus Aethylencyanür in zwei Phasen erfolge, indem zuerst Cyanpropionsäure entstehe. Nach H. Wichelhaus (3), welcher diesen Gegenstand jetzt ebenfalls untersucht hat, verhalten sich die beiden isomeren Chlorpropionsäuren (S. 400) bei der Behandlung nach Müller's Verfahren verschieden. Der aus dem α Chlorpropionsäureäther dargestellte α Cyanpropionsäureäther liefert eine Säure, welche abweichend von der Bernsteinsäure schon bei 130° schmilzt, in 5,4 Th. kalten Wassers löslich ist und als Natronsalz keinen Niederschlag mit Eisenchlorid bildet, während die aus dem β Chlorpropionsäureäther in gleicher Weise dargestellte krystallisirte Säure zwischen 170 und 180° schmilzt, in den Formen der Bernsteinsäure sublimirt, über 20 Th.

(1) Jahresber. f. 1850, 377; f. 1861, 454. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 108. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 247; Bull. soc. chim. [2] VIII, 108.

Bernsteinsäure. Wasser zur Lösung erfordert und die für die Bernsteinsäure characteristische Reaction mit Eisenchlorid giebt. Die aus der β Chlorpropionsäure erhaltene Bernsteinsäure ist demnach die wahre, als Aethylendicarbonsäure zu betrachtende, die aus der α Chlorpropionsäure dargestellte dagegen die isomere Aethylidendicarbonsäure.

M. Simpson (1) fand Seinerseits, dafs bei dem Erhitzen von 1 Mol. Aethylidenchlorür in alkoholischer Lösung mit zwei Mol. Cyankalium auf 160 bis 180° und Kochen des Productes mit Kali nicht, wie Er erwartet hatte, die mit der Bernsteinsäure nur isomere Aethylidendicarbonsäure, sondern wie aus Aethylencyanür (2) gewöhnliche Bernsteinsäure (Schmelzp. 179°) in geringer Menge entsteht. Er vermuthet aber, dafs das Aethylidenchlorür sich beim Erhitzen mit Cyankalium theilweise zu Aethylenchlorür umsetzte. — Ganz denselben Versuch hat mit gleichem Resultat auch H. Mühlhäuser (3) unter Erlenmeyer's Leitung ausgeführt (die Mischung wurde auf 240 bis 250° erhitzt). Erlenmeyer, welcher constatirte, dafs der bei der Reaction unangegriffene Theil des Aethylidenchlorürs *nicht* in Aethylenchlorür verwandelt ist (4), besprach die möglichen Bildungsweisen der Bernsteinsäure aus Aethylidenchlorür. A. Claus (5) legte Seine Ansicht über die Constitution der beiden Bernsteinsäuren dar.

Weinsäure. Juette und de Pontèves (6) empfehlen die Verwendung des Traubenmarks (Trester) zur Gewinnung der

(1) Compt. rend. LXV, 351; Bull. soc. chim. [2] VIII, 436; Chem. News XVI, 236; Laborat. I, 446; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 373; Zeitschr. Chem. 1867, 673; J. pr. Chem. CIII, 59; Chem. Centr. 1868, 235. — (2) Jahresber. f. 1860, 432; f. 1861, 359, 654. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 593; Chem. Centr. 1868, 236; Bull. soc. chim. [2] IX, 316; die ausführlichere Mittheilung von Erlenmeyer Ann. Ch. Pharm. CXLV, 365. — (4) Dafs das Aethylidenchlorid für sich erhitzt bei 215° nicht in Aethylenchlorid übergeht, hat Tollens gezeigt, Jahresber. f. 1866, 500. — (5) In der S. 459 angeführten Abhandlung. — (6) Aus den Ann. du génie civil, Aug. 1867, 535 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 458.

Weinsäure.

Weinsäure. Das abgeprefste (3 bis 4 pC. weins. Kalk enthaltende) Mark wird einige Stunden mit etwa 2 pC. Schwefelsäure gekocht, die Flüssigkeit der Gährung unterworfen, nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Kreide gesättigt und aus dem abgeschiedenen weins. Kalk die Weinsäure nach bekannter Methode dargestellt. — Wenn in Folge der Anwesenheit von Magnesia oder von pectinartigen Substanzen die Zersetzung des weins. Kalks durch Schwefelsäure nicht vollständig eintritt, so ist es zweckmäfsiger, das Mark mit 4 bis 5 Th. Wasser und so viel kohlens. Natron zu erhitzen, dafs nach dreistündigem Kochen die Flüssigkeit neutral ist. Aus der abgegossenen Lösung krystallisirt beim Erkalten das weins. Alkali.

V. v. Lang (1) hat optisch-krystallographische Bestimmungen der sauren weins. Salze des Ammoniums, Thalliums, Rubidiums und Cäsiums ausgeführt. Nach Seinen Messungen krystallisiren die drei letzteren ebenfalls im rhombischen System und sind mit dem sauren weins. Kali und Ammoniak isomorph. Es ist das Axenverhältnifs (wenn die von Rammelsberg (2) angenommene Stellung der Krystalle beibehalten wird):

	a Brachy-diagonale		b Makro-diagonale		c Haupt-axe
für saures weins. Thalliumoxydul, $C_4H_5TlO_6$ =	0,6911	:	1	:	0,7186
für saures weins. Rubidiumoxyd, $C_4H_5RbO_6$ =	0,6873	:	1	:	0,7015
für saures weins. Cäsiumoxyd, $C_4H_5CsO_6$, wenig abweichend; die Messungen waren nur annähernde.					
für saures weins. Kali (nach Schabus)	0,7115	:	1	:	0,7372
für saures weins. Ammoniak (nach de la Provostaye)	0,6933	:	1	:	0,7086

W. H. Perkin (3) untersuchte die Producte der Ein-

(1) In der S. 3 angeführten Abhandlung. — (2) Dessen Handbuch der krystallographischen Chemie, Berlin 1855, S. 304. — (3) Chem. Soc. J. [2] V, 138; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 274; Zeitschr. Chem.

Weinsäure. wirkung der Chlorverbindungen von Säureradicalen auf Weinsäure, Traubensäure und deren Aether (1). — Beim 2- bis 3stündigen Erhitzen eines kleinen Ueberschusses von weins. Aethyl mit Chlorbenzoyl auf 100° bildet sich *benzoweins. Aethyl*, $G_4H_3(G_7H_5\Theta)(G_2H_5)_2\Theta_6$, welches durch Waschen mit kohlens. Natron und Wasser, Lösen in Aether und Verdampfen der mit kohlens. Natron entwässerten Lösung rein erhalten wird. Es ist ein dickflüssiges, durchsichtiges, in Wasser untersinkendes Oel, welches beim längeren Stehen namentlich unter Wasser zu einer Masse farbloser prismatischer Krystalle erstarrt. Die reine feste Verbindung schmilzt bei 64° zu einem zähflüssigen Oel, welches in Berührung mit einem Stückchen des festen Körpers unter Wärmeentwickelung sofort wieder in durchsichtigen Prismen krystallisirt. Es destillirt unter Zersetzung, mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, löst sich auch etwas in siedendem Wasser zu einer schwach bitter schmeckenden, neutral reagirenden Flüssigkeit, welche beim Erkalten sich milchig trübt und dann prismatische Krystalle absetzt. Wässerige Kalilösung wirkt nicht zersetzend, mit Natrium scheint sich unter Wasserstoffentwickelung eine Natriumverbindung und beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak (neben Benzoësäure) Tartramid, Benzotartramid und Alkohol zu bilden. Versuche, ein zweites Wasserstoffatom in dem weins. Aethyl durch Benzoyl zu ersetzen, blieben ohne Resultat. — Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf traubens. Aethyl entsteht das isomere *benzotraubens. Aethyl*, welches weniger leicht krystallisirt und schon bei 57° schmilzt. — Das benzoweins. Aethyl wird durch alkoholische Kalilösung

1867, 243; J. pr. Chem. CI, 390; Chem. Centr. 1867, 593; Ann. ch. phys. [4] XI, 494; Bull. soc. chim. [2] IX, 222. — (1) Man vgl. diese Angaben von Perkin mit den früheren von Rochleder (Jahresber. f. 1858, 247), von Pilz (Jahresber. f. 1861, 368) und von Wislicenus (Jahresber. f. 1864, 391).

Weinsäure.

leicht zersetzt, indem bei einem Ueberschufs der letzteren Benzoësäure und Weinsäure entstehen; wendet man dagegen verdünnte Lösungen und weniger Kali an, so bildet sich *Aethylbenzoweinsäure*, $C_{13}H_{14}O_7 = C_4H_4(C_7H_5O)(C_2H_5)O_6$, welche nach der Entfernung des Alkohols aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit in büschelförmig vereinigten harten Nadeln krystallisirt. Sie ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, röthet Lackmus und wird durch Kali leicht zersetzt. Die Mutterlauge der Aethylbenzoweinsäure enthält viel Benzoweinsäure (1). — Beim Erhitzen von weins. Aethyl (2 Mol.) mit Succinylchlorür (1 Mol.) auf 100° bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt, bildet sich *succinoweins. Aethyl*, $C_{20}H_{30}O_{14} = C_8H_8(C_4H_4O_2)(C_2H_5)_4O_{12}$, als dickflüssiges, neutrales, mit Alkohol und Aether mischbares Oel, welches durch alkoholische Kalilösung wie durch Destillation zersetzt wird. — *Acetobenzoweins. Aethyl*, $C_{17}H_{20}O_8 = C_4H_2(C_7H_5O)(C_2H_3O)(C_2H_5)_2O_6$, erhält man durch 3- bis 4stündiges Erhitzen von benzoweins. Aethyl mit einem geringen Ueberschufs von Chloracetyl auf 140 bis 150° und Lösen des mit Wasser behandelten Products in Aether als farbloses, schweres, sehr dickflüssiges neutrales Oel, welches mit alkoholischer Kalilösung in Alkohol, Essigsäure, Benzoësäure und Weinsäure zerfällt. — Weins. Aethyl wird von Chloracetyl schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure angegriffen; bei der Einwirkung gleicher Molecüle beider Körper bildet sich *acetoweins. Aethyl*, $C_4H_3(C_2H_3O)(C_2H_5)_2O_6$, als neutrales farbloses, bitter schmeckendes Oel, welches nur unter Zersetzung destillirt, sich etwas in Wasser löst und aus dieser Lösung durch Kochsalz wieder abgeschieden wird. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak zersetzt es sich unter Bildung eines syrupartigen Products; mit Chlorbenzoyl entsteht, unter

(1) Jahresber. f. 1857, 307.

Entwickelung von Salzsäure, ein dickes farbloses Oel und mit Natrium eine gummiartige Substanz. — Bei der Behandlung von weins. Aethyl mit 2 Mol. Chloracetyl entsteht *diacetoweins. Aethyl*, $\Theta_4H_2(\Theta_2H_3\Theta)_2(\Theta_2H_5)_2\Theta_6$, als aus Wasser in großen prismatischen Krystallen anschießende, sehr leicht in Alkohol und Aether lösliche Verbindung. Sie schmilzt bei 67° zu einem farblosen, erst in Berührung mit einem festen Körper erstarrenden Oel und destillirt bei 294 bis 298° unter nur geringer Zersetzung. Natrium entwickelt damit keinen Wasserstoff. — Mit traubens. Aethyl erhält man in gleicher Weise durch Einwirkung von Chloracetyl das aceto- und diacetotraubens. Aethyl. Letzteres ist fest, in Nadeln oder Prismen krystallisirbar, etwas löslicher in Wasser als das entsprechende Weinsäurederivat. Es schmilzt schon bei 50,5° und destillirt bei etwa 298° unter schwacher Zersetzung. — Digerirt man gepulverte Weinsäure einige Zeit mit 3 Th. Chloracetyl, so bildet sich *Diacetoweinsäure-Anhydrid*, $\Theta_4H_2(\Theta_2H_3\Theta)_2\Theta_5$, als zäher krystallinischer Körper, der bei 126 bis 127° schmilzt, bei mäßigem Erhitzen in kleinen Prismen sublimirt, aber oberhalb 250° in Essigsäureanhydrid und andere Producte zerfällt. Das entsprechende *Diacetotraubensäure-Anhydrid* schmilzt ebenfalls bei 126° und gleicht überhaupt dem aus Weinsäure erhaltenen. — Das aus der Luft rasch Feuchtigkeit aufnehmende Diacetoweinsäure-Anhydrid löst sich in warmem Wasser allmälig unter Bildung von *Diacetoweinsäure*, $\Theta_4H_4(\Theta_2H_3\Theta)_2\Theta_6$, welche zu einer gummiartigen, zerfließlichen und stark sauren Masse eintrocknet. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne Bildung des Anhydrids, mit Alkalien zerfällt sie in Weinsäure und Essigsäure. Sie ist zweibasisch und bildet sehr leicht lösliche, nur schwierig rein darstellbare Salze. Das neutrale Natron- und Kalisalz sind krystallinisch und zerfließlich; das saure Kalisalz, $\Theta_8H_9K\Theta_8$, ist ein krystallinisches, nicht zerfließliches Pulver; das Kalksalz, $\Theta_8H_8Ca_2\Theta_8$, ist amorph, zerfließlich; das Barytsalz, $\Theta_8H_8Ba_2\Theta_8$, krystallisirt aus der syrupdicken

Lösung in langen Nadeln; das Kupfersalz, $C_8H_8Cu_2O_8$, ist blau, krystallinisch, sehr leicht löslich; das Silbersalz, $C_8H_8Ag_2O_8$, ist eine weifse, in Wasser äufserst lösliche, krystallinische Masse. — Die aus Diacetotraubensäure-anhydrid und Wasser entstehende *Diacetotraubensäure* ist der eben beschriebenen Säure sehr ähnlich, zerfällt aber mit Alkalien in Essigsäure und Traubensäure. — Mit Natrium entwickelt das weins. Aethyl Wasserstoff, aber wegen der Zähflüssigkeit nur sehr langsam; löst man dasselbe in 5 bis 6 Vol. Benzol, so geht die Einwirkung rasch vor sich, indem zuerst eine amorphe gelblichbraune und dann eine gelatinöse Natriumverbindung des weins. Aethyls entsteht. — Perkin folgert aus diesen Thatsachen, dafs die vieratomige Weinsäure sich einerseits wie eine zweibasische Säure, andererseits wie ein zweiatomiger Alkohol verhalte und dafs der in dem weins. Aethyl durch Säureradicale ersetzbare Wasserstoff nicht der basische, sondern der alkoholische Wasserstoff sei.

Citronsäure.

G. Schnitzer (1) hält es, mit Bezug auf den Vorschlag von Perret (2), zur Darstellung der Citronsäure für zweckmäfsiger, den erwärmten frischen Citronensaft mit Kalk oder Kreide nur bis zur schwach sauren Reaction zu neutralisiren, weil durch den Kalküberschufs auch die gährungserregenden Bestandtheile gefällt werden. Der abgeschiedene citrons. Kalk hält sich, nach einmaligem Anrühren mit warmem Wasser und raschem Trocknen lange Zeit unzersetzt.

Nach E. T. Chapman und M. H. Smith (3) läfst sich Citronsäure von Weinsäure dadurch unterscheiden, dafs beim Kochen eines citrons. Salzes mit einer stark alkalischen Lösung von übermangans. Kali die Flüssigkeit sich allmälig und bleibend grün färbt, während mit einem

(1) Aus dem polytechn. Journ. CLXXXV, 42 in Chem. Centr. 1868, 272. — (2) Jahresber. f. 1866, 402. — (3) The Laboratory I, 39; J. pr. Chem. CII, 320.

Citronsäure. weins. Salz unter denselben Umständen die Reduction der Uebermangansäure unter Abscheidung von Manganhyperoxyd eintritt.

Nach W. Morkownikoff und Th. v. Purgold (1) zerfällt Citronsäure, wenn sie mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Wasser im geschlossenen Rohr mehrere Tage auf 160° erhitzt wird, langsam in Itaconsäure (vielleicht mit kleinen Mengen von Mesaconsäure), Kohlensäure und Wasser (2). In kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur erfolgt dieselbe Zersetzung bei Gegenwart von Schwefelsäure. Auch andere Säuren werden nach der vorläufigen Angabe der genannten Chemiker bei gleicher Behandlung in ähnlicher Weise zerlegt. Weinsäure zerfällt bei 180°; die zunächst wahrscheinlich entstehende Brenztraubensäure wird aber weiter verändert. Anissäure zersetzt sich mit verdünnter Schwefelsäure erst bei 200° unter Abscheidung öliger Tropfen (Phenol?).

Itaconsäure und Itaweinsäure. Th. Wilm (3) hat aus der Itaconsäure durch Einwirkung von unterchloriger Säure eine der Citraweinsäure (4) isomere Säure, die *Itaweinsäure* erhalten. — Er empfiehlt zur Darstellung der Itaconsäure, die vorher auf dem Wasserbad entwässerte Citronsäure der trockenen Destillation zu unterwerfen, bis die übergehende Flüssigkeit sich hellbraun färbt. Die beim Stehen des Destillats durch Auflösung des ölartigen Citraconsäureanhydrids gebildete concentrirte Lösung von Citraconsäure wird nun in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° erhitzt, wo die Umwandlung in Itaconsäure rasch und sicher erfolgt. Der erkaltete Röhreninhalt bildet eine weiſse, aus feinen Säulen

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 264; Bull. soc. chim. [2] VIII, 274. — (2) Dasselbe Verhalten constatirte Pebal (Jahresber. f. 1856, 463) für Aconitsäure, aber nicht für Citronsäure. Vgl. ferner bezüglich der Gallussäure Jahresber. f. 1865, 400; bezüglich einiger aromatischen Säuren Jahresber. f. 1866, 385 ff. und Ann. Ch. Pharm. CXXXIX, 143 ff. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 28; Zeitschr. Chem. 1867, 134; J. pr. Chem. CI, 493; Bull. soc. chim. [2] VIII, 356. — (4) Jahresber. f. 1863, 387; f. 1864, 393.

Itaconsäure und Itaweinsäure.

bestehende Krystallmasse, die aus der concentrirten wässerigen Lösung in grofsen, zu einer harten Kruste vereinigten Rhombenoctaëdern anschiefst. — Fügt man eine etwa einprocentige Lösung von unterchloriger Säure mit dem darin aufgeschlämmten Quecksilberoxychlorid nach und nach zu einer nicht mehr als 2 pC. enthaltenden, durch Eis abgekühlten und vor dem Licht geschützten Lösung von itacons. Natron, so riecht die Flüssigkeit nach 5 bis 10 Minuten nicht mehr nach unterchloriger Säure, sondern angenehm chloroformartig. Mit concentrirteren Lösungen ist die Einwirkung so heftig, dafs unter Kohlensäureentwickelung völlige Zersetzung eintritt. Das vom Quecksilber durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat enthält das (durch Aether entziehbare aber nicht rein abzuscheidende) Additionsproduct, $\text{Є}_5H_7Cl\text{Θ}_5$, welches aber beim Verdampfen nach der Gleichung $\text{Є}_5H_7Cl\text{Θ}_5 + H_2\text{Θ} = \text{Є}_5H_8\text{Θ}_6 + HCl$ in Itaweinsäure sich umsetzt. Zur Gewinnung der letzteren wird die durch wiederholtes Verdampfen von freier Salzsäure befreite Flüssigkeit unter Zusatz von Ammoniak durch essigs. Blei gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vorsichtig verdampft, und — nach der Entfernung des Restes der Salzsäure durch kohlens. Silber und des Silbers durch Schwefelwasserstoff — im luftverdünnten Raum der Verdunstung überlassen. Oder man zersetzt den aus itaweins. Natron und Chlornatrium bestehenden Rückstand mit der geeigneten Menge von Schwefelsäure und entzieht der eingetrockneten Masse die durch Umwandlung in das Bleisalz zu reinigende Säure. Im reinen Zustande ist dieselbe eine amorphe, glasige, in gelinder Wärme honigartig riechende Masse; sie zerfliefst an der Luft, löst sich auch leicht in Alkohol und verflüchtigt sich bei 100° nicht unerheblich mit den Wasserdämpfen. Die Alkalisalze krystallisiren nicht und verhindern die Fällung von Eisenoxyd und Kupferoxyd durch Alkalien. *Itaweins. Kalk*, $\text{Є}_5H_6Ca_2\text{Θ}_6 + H_2O$ (?), bildet in Wasser schwerlösliche krystallinische Massen; itaweins.

Itaconsäure und Itaweinsäure.

Baryt, $G_5H_6Ba_2\Theta_6$ (bei 110° getr.), ist amorph, leicht in Wasser löslich und daraus durch Alkohol fällbar. Auch das Kupfer- und das Zinksalz sind amorph und leichtlöslich; das Bleisalz, $G_5H_6Pb_2\Theta_6$, ist in Wasser schwerlöslich und krystallisirt aus einer Mischung von itaweins. Ammoniak mit essigs. Blei in stark glänzenden monoklinometrischen Tafeln mit abgestumpften Ecken. Das Silbersalz, $G_5H_6Ag_2\Theta_6$, ist ein voluminöser, in Wasser löslicher Niederschlag, der sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisiren läfst. — Durch trockene Destillation zerfällt die Itaweinsäure zwischen 125 und 170° in Kohlensäure, Wasser und in eine neue, als *Brenzitatraubensäure* bezeichnete Säure, welche sich im Retortenhalse in öligen Streifen condensirt; bei 190 bis 230° bilden sich gefärbte, empyreumatisch riechende Producte, beim Verdampfen des Destillats über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum bleibt die (mit Wasserdämpfen flüchtige) neue Säure als zähflüssige, leicht in Wasser und Alkohol lösliche, sauer riechende Masse zurück. Die Salze derselben krystallisiren nicht; das Barytsalz, $2\,G_4H_5Ba\Theta_3 + H_2\Theta$ (bei 100° getr.), ist amorph, glasartig; das ebenfalls amorphe Bleisalz ist nach dem Trocknen schwerlöslich aber hygroscopisch, das Silbersalz ist löslich und sehr leicht zersetzbar. Für die Bildung der Säure giebt Wilm die Gleichung :

$$\underset{\text{Itaweinsäure}}{G_5H_8\Theta_6} = G\Theta_2 + H_2\Theta + \underset{\text{Brenzitatraubensäure}}{G_4H_6\Theta_3}.$$

Itamal- und Paraconsäure.

Th. Swarts (1) hat im weiteren Verfolg Seiner Untersuchungen (2) über die Pyrogensäuren der Citronsäure gezeigt, dafs die isomeren chlorhaltigen Säuren, $G_5H_7Cl\Theta_4$, welche aus der Einwirkung von Salzsäure auf Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure hervorgehen, durch Austausch

(1) Aus den Verh. der Belg. Acad. vom 6. Juli 1867 in Instit. 1867, 339, 340; Bull. soc. chim. [2] IX, 317; Zeitschr. Chem. 1867, 646 (Bericht von Kekulé Instit. 1867, 339; Zeitschr. Chem. 1867, 651). — (2) Jahresber. f. 1866, 404.

Itamal- und Paraconsäure.

des Chlors gegen den Wasserrest $H\Theta$ in neue, der Aepfelsäure homologe Säuren verwandelt werden. Die Citramonochlorbrenzweinsäure zerfällt, wie schon angegeben, mit Kali in Kohlensäure und Crotonsäure; das ihr entsprechende Hydroxylderivat ist die von Carius (1) beschriebene Citramalsäure. Die Itamonochlorbrenzweinsäure geht hierbei (wie ebenfalls schon früher erwähnt) in Itamalsäure, die Mesamonochlorbrenzweinsäure in Mesamalsäure über. Diese drei isomeren Säuren sind zerfliefslich, leicht schmelzbar und unterscheiden sich somit auch von der bei 135° schmelzenden, von Simpson (2) als Oxypyroweinsäure beschriebenen Säure. Neben der Itamalsäure bildet sich unter gewissen Umständen aus der Itamonochlorbrenzweinsäure eine neue, der Itaconsäure isomere und Paraconsäure genannte Säure. Die *Itamalsäure*, $\mathrm{G_5H_8\Theta_5}$, bildet sich, wenn man auf die bis zum Schmelzpunkt (135°) erhitzte Itamonochlorbrenzweinsäure tropfenweise kaltes Wasser fallen läfst, bis keine Salzsäure mehr entweicht; zweckmäfsiger ist es, die gechlorte Säure in verdünnter Lösung mit einem kohlens. Alkali zu kochen, bis die Flüssigkeit neutral ist, und nach dem Verdampfen mit etwas Salzsäure dem Rückstand die Säure mit alkoholfreiem Aether zu entziehen. Oder man kocht eine verdünnte Lösung der Itamonochlorbrenzweinsäure mit kohlens. Kalk, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, verdampft nach dem Neutralisiren mit etwas Kalkwasser zum Syrup und vermischt mit viel Alkohol. Der ungelöst bleibende, durch Erwärmen mit erneutem Alkohol pulverig werdende itamals. Kalk wird nun in warmem Wasser vertheilt und mit der erforderlichen Menge Oxalsäure zersetzt. Aus der über Schwefelsäure verdampften Lösung krystallisirt die Itamalsäure in langen verworrenen Nadeln, welche sehr zerfliefslich und auch in Alkohol und Aether

(1) Jahresber. f. 1864, 397. — (2) Jahresber. f. 1864, 394.

Itamal- und Paracon-säure.

löslich sind. Sie schmilzt bei 60 bis 65°, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und auch beim Erhitzen für sich auf 100° unter Verbreitung eines an Melasse erinnernden Geruchs. Bei der trockenen Destillation liefert sie neben Wasser Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid, was bei dem analogen Zerfallen der Aepfelsäure dafür spricht, dafs die Itamalsäure wirklich der letzteren homolog ist. Sie bildet, als zweibasische Säure, zwei Reihen von Salzen; die neutralen können direct oder durch doppelten Austausch oder auch durch Zersetzung der Itamonochlorbrenzweinsäure mit einer Base erhalten werden; sie sind Anfangs stets gummiartig oder gelatinös und werden erst bei längerem Kochen mit Wasser krystallisirbar oder pulverig. In neutraler Lösung werden sie durch Eisenoxydsalze rothbraun gefällt; mit Kupfer-, Silber- und Bleisalzen entstehen die unten beschriebenen schwerlöslichen Verbindungen. Die sauren Salze entstehen auch beim Erhitzen mit paracons. Salzen in verdünnter wässeriger Lösung:

$$\underset{\text{Neutrales paracons. Salz}}{C_5H_5MO_4} + H_2O = \underset{\text{Saures itamals. Salz}}{C_5H_7MO_5}.$$

Analog wie in der Aepfelsäure der alkoholische Wasserrest HO gegen Brom unter Bildung von Brombernsteinsäure ausgetauscht werden kann, so geht auch die Itamalsäure beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Itamonobrombrenzweinsäure über:

$$\underset{\text{Itamalsäure}}{\left.\begin{matrix}H\\C_5H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O_2\end{matrix}} + BrH = \underset{\text{Itamonobrombrenzweinsäure}}{\left.\begin{matrix}Br\\C_5H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + H_2O.$$

Itamals. Natron, $C_5H_6Na_2O_5$, erhält man durch Kochen von Itamonobrombrenzweinsäure mit kohlens. Natron und Vermischen der vollkommen neutral gewordenen, stark verdampften Lösung mit viel Alkohol. Der ausgeschiedene, mit absolutem Alkohol gewaschene zähe Syrup erstarrt erst nach längerem Kochen mit Wasser zu einer sehr zerfliefslichen, aus langen, äufserst feinen Nadeln bestehenden

Itamal- und Paraconsäure.

krystallinischen Masse. *Saures itamals. Ammoniak*, $Є_5H_7(NH_4)Θ_5 + Є_5H_8Θ_5$, bleibt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als faserige Masse, die aus heifsem Alkohol in kleinen, dem Chlorbaryum ähnlichen hexagonalen Tafeln anschiefst. *Itamals. Kalk*, $Є_5H_6Ca_2Θ_5 + H_2Θ$, bildet in der oben angegebenen Weise dargestellt ein kreideartiges Pulver, welches in heifsem Wasser noch schwerer löslich ist als in kaltem und bei längerer Berührung mit kaltem Wasser sich in die lösliche gummiartige Modification verwandelt. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure liefs sich daraus kein saures Kalksalz erhalten; es entstand hierbei das in kleinen harten Krystallen anschiefsende Salz $Є_5H_6Ca_2Θ_5 + 3 H_2Θ$. *Itamals. Blei*, $Є_5H_6Pb_2Θ_5$, bildet sich beim Vermischen einer kalten Lösung von neutralem itamals. Natron mit salpeters. Blei als käsiger, im Ueberschufs des Bleisalzes löslicher Niederschlag, der unter heifsem Wasser ähnlich wie das äpfels. Blei (wie es scheint unter Wasserverlust) zu einer weichen Masse schmilzt, nach längerem Kochen diese Eigenschaft aber verliert. Mit essigs. Blei entsteht in einer Lösung von itamals. Natron erst auf Zusatz von etwas Ammoniak ein Niederschlag. Kocht man die Mischung beider Salze einige Zeit, so setzt sich beim Erkalten ein weifses krystallinisches, nicht schmelzbares Salz ab, welches ebenfalls der Formel $Є_5H_6Pb_2Θ_5$ entspricht. *Itamals. Silber* ist ein gallertartiger, wahrscheinlich 1 Mol. Wasser enthaltender Niederschlag, der sich aus heifsem Wasser nach längerem Kochen der Lösung als wasserfreies krystallinisches Pulver von der Formel $Є_5H_6Ag_2Θ_5$ absetzt. *Itamals. Kupfer*, $Є_5H_6Cu_2Θ_5$, ist heifs gefällt ein grünlichblauer krystallinischer, sich langsam bildender Niederschlag; durch Neutralisiren der freien Säure mit Kupferoxydhydrat erhält man das basische Salz $2 Є_5H_6Cu_2Θ_5 + Cu_2Θ$. *Itamals. Aethyl* ist eine farblose, angenehm pfefferartig riechende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. — Die oben erwähnte *Paraconsäure*, $Є_5H_6Θ_4$, erhält man durch

Itamal- und Paraconsäure.

mehrstündiges Erhitzen auf 140° (oder besser 48 stündiges Sieden) von Itamonochlorbrenzweinsäure mit Wasser, Neutralisiren mit kohlens. Kalk, Ausfällen des itamals. Kalks durch Alkohol, Vermischen des Filtrats mit Aether und Zerlegen des ausgeschiedenen paracons. Kalks mit Oxalsäure. Am zweckmäfsigsten behandelt man die Itamonochlorbrenzweinsäure mit kohlens. Silber in der Siedehitze und zerlegt das aus dem heifsen Filtrat anschiefsende paracons. Silber mit Schwefelwasserstoff. Bei Anwendung von Silberoxyd bildet sich auch etwas itamals. Silber. Die Paraconsäure bildet, ähnlich wie die Itamalsäure, eine krystallinische, bei etwa 70° schmelzende Masse, welche sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nur schwierig in Aether löst. Bei der Destillation liefert sie Citraconsäureanhydrid und durch Bromwasserstoffsäure wird sie in Itamonobrombrenzweinsäure verwandelt. Die paracons. Salze gehen so leicht in itamals. Salze über, dafs man jedesmal die letzteren erhält, wenn man Paraconsäure mit Basen neutralisirt. Man stellt sie durch Zersetzung des Silbersalzes mit einem Chlormetall in der Kälte dar, aber auch hierbei kann es (wie namentlich mit dem Kali- und Ammoniaksalz) eintreten, dafs statt des paracons. Salzes ein saures itamals. Alkalisalz sich bildet. *Paracons. Natron*, $Є_5H_5NaΘ_4$, krystallisirt beim Verdampfen der Lösung im leeren Raum in zerfliefslichen verworrenen Nadeln, deren Lösung beim Erwärmen sauer wird und dann nach dem Neutralisiren gallertartiges itamals. Silber giebt. *Paracons. Kalk*, $2\,Є_5H_5CaΘ_4 + 3\,H_2Θ$, ist leicht löslich in Wasser und schiefst in feinen glänzenden Nadeln an, welche an trockener Luft ein Mol. Wasser, die beiden anderen erst bei 120° verlieren. *Paracons. Silber*, $Є_5H_5AgΘ_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln und geht beim Kochen mit Silberoxyd in itamals. Salz über.

Zuckersäure.

Krystallisirtes, nach dem Verfahren von Heintz (1)

(1) Jahresber. f. 1858, 252.

Zuckersäure.

dargestelltes zuckers. Aethyl verwandelte sich nach der Angabe von A. Baltzer (1) durch gelindes Erwärmen mit 4 Mol. Chloracetyl unter Entwickelung von Salzsäure in ein Gemenge einer krystallinischen Verbindung mit einem in Wasser unlöslichen Oel. Die durch kalten Alkohol von dem Oel befreiten, nicht unzersetzt schmelzbaren Krystalle ergaben die Formel $Є_{10}H_{10}Θ_8$, wonach die Verbindung vielleicht aus dem Aether beigemischter freier Zuckersäure entsprechend der Gleichung $Є_6H_{10}Θ_8 + 4 Є_2H_3ΘCl = Є_{10}H_{10}Θ_8 + 4 HCl + 2 Є_2H_4Θ_2$ sich bildete. — Beim Erhitzen des krystallisirten zuckers. Aethyl-Chlorcalciums mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Chloracetyl auf 100° entsteht eine gummiartige Masse, welche an wasserfreien Aether ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, über Schwefelsäure gröſstentheils krystallinisch erstarrendes Oel abgiebt. Die Krystalle sind *tetraacetylzuckers. Aethyl* von der Formel $Є_{18}H_{26}Θ_{12} = Є_6H_4(Є_2H_5)_2(Є_2H_3Θ)_4Θ_8$. Aus Alkohol krystallisirt dieser Aether in farblosen monoklinometrischen Prismen, die bei 61° schmelzen, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösen und mit alkoholischer Kalilauge verharzen.

Isodulcitsäure.

G. Malin (2) hat die von Hlasiwetz und Pfaundler (3) bei der Oxydation von Isodulcit beobachtete Säure, die *Isodulcitsäure*, näher untersucht. Man erhält diese Säure durch einstündiges Sieden von Isodulcit mit Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,33, Verjagen des Säureüberschusses im Wasserbad und Fällen der verdünnten, vorher mit Kalkmilch schwach übersättigten Lösung mit Bleizucker. Das gut ausgewaschene Bleisalz liefert nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats die freie Säure als schwach gefärbten Syrup, in

(1) Aus den Verh. der naturf. Gesellsch. in Zürich 1867, 303 in Zeitschr. Chem. 1868, 219; Bull. soc. chim. [2] X, 263. — (2) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 395; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 197; Chem. Centr. 1868, 268; kurze Notiz Zeitschr. Chem. 1868, 509; Bull. soc. chim. [2] X, 264. — (3) Jahresber. f. 1863, 586.

welchem sich beim Stehen körnige, glasartige, kaum in Weingeist, aber leicht in Wasser lösliche Krystalle bilden. Die Säure schmeckt rein und angenehm sauer, wirkt nicht reducirend auf eine alkalische Lösung von Kupferoxyd, und schmilzt unter Bräunung im Wasserbad. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat sie die Formel $C_6H_{10}O_9$, wonach die Bildung aus dem Isodulcit der Gleichung $C_6H_{14}O_6 + 5O = C_6H_{10}O_9 + 2H_2O$ entspricht. Von Salzen wurden untersucht : *Isodulcits. Baryt*, $C_6H_8Ba_2O_9$, und *isodulcits. Kalk*, $C_6H_8Ca_2O_9$ (bei 120° getrocknet), weiſse, kaum krystallinische Niederschläge; *isodulcits. Cadmium*, $C_6H_8Cd_2O_9$, undeutliche krystallinische Ausscheidungen und Häute; der weiſse, durch Bleizucker entstehende Niederschlag gab eine der Formel $C_6H_6Pb_4O_9$ sich nähernde Zusammensetzung; das Ammoniaksalz bildet eine hygroscopische Krystallmasse, das Silbersalz einen weiſsen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlag.

Camphersäure.

Schmilzt man, nach H. Hlasiwetz und A. Grabowski (1), etwa 15 Grm. Camphersäure mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat in einer Silberschale, bis die Wasserstoffentwickelung eintritt, und erhitzt dann gelinder, bis der Schaum wieder einsinkt, so scheidet sich bei gelungener Operation aus der in Wasser gelösten und mit Schwefelsäure übersättigten Schmelze nur wenig eines braunen theerartigen Oels ab und die davon durch ein nasses Filter getrennte Flüssigkeit giebt beim wiederholten Schütteln mit Aether mehrere Säuren an diesen ab. Der flüchtige Theil dieser Säuren besteht aus Buttersäure oder aus einem Gemisch dieser mit Valeriansäure. Der nicht flüchtige Theil enthält zwei Säuren, von welchen die eine A als undeutlich krystallinisches Kalksalz ausgefällt wird, wenn man die mit Ammoniak übersättigte Lösung mit

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 402; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 205; vorläuf. Anz. Wien. acad. Anz. 1867, 175; im Ausz. Zeitschr Chem. 1868, 508; Chem. Centr. 1868, 281.

Campher-säure.

Chlorcalcium zum Sieden erhitzt, während die andere Säure B gelöst bleibt. Die aus dem Kalksalz durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, Entfärben des Filtrats mit Thierkohle und Ausziehen mit Aether erhaltene Säure A hat die Zusammensetzung und die wesentlichsten Eigenschaften der sog. *Pimelinsäure*, $\text{Ɵ}_7H_{12}\Theta_4$. Sie krystallisirt aus Wasser in drusig und sternförmig verwachsenen Körnern und Rinden, schmeckt stark und rein sauer, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 114^0 und destillirt als wasserhelles Oel, welches nach einigen Stunden mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder krystallisirt. Das Kalksalz, $\text{Ɵ}_7H_{10}Ca_2\Theta_4$, ist ein leichtes krystallinisches Pulver; das Silbersalz, $\text{Ɵ}_7H_{10}Ag_2\Theta_4$, ein weifser in viel Wasser löslicher Niederschlag. — Die in Lösung bleibende Säure B wird daraus in ähnlicher Weise wie die Pimelinsäure aus dem Kalksalz abgeschieden und bildet einen fast farblosen, sauren, durch Bleiessig fällbaren Syrup, wahrscheinlich von der Formel $\text{Ɵ}_{10}H_{16}\Theta_5$. Von der Camphresinsäure unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie mit salpeters. Silber erst nach dem Neutralisiren der concentrirten Lösung durch Ammoniak einen Niederschlag giebt. Die Salze mit alkalischen Erden sind gummiartig. Bei der Destillation geht ein meist grünlich gefärbtes dickflüssiges Oel über, welches neben etwas Camphersäureanhydrid, $\text{Ɵ}_{10}H_{14}\Theta_3$, zum gröfseren Theil aus der unveränderten Säure B besteht.

Hydroterephtalsäure.

Terephtalsäure verwandelt sich, nach R. Mohs (1), bei mehrtägiger Berührung mit Natriumamalgam in ziemlich concentrirter alkalischer Lösung durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in Hydroterephtalsäure, $\text{Ɵ}_8H_8\Theta_4$. Die letztere scheidet sich beim Neutralisiren mit Salzsäure als weifser, flockiger, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag ab, der in der Siedehitze ammoniakalische Silberlösung reducirt.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 68.

Kaffeegerbsäure.

H. Hlasiwetz (1) untersuchte die Zersetzungsproducte der Kaffeegerbsäure durch Kalihydrat. Die durch partielle Fällung eines Kaffeedecocts mit Bleizucker, Zersetzung des zweiten nicht mehr mifsfarbigen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats zur Extractconsistenz dargestellte Kaffeegerbsäure liefert mit 3 Th. Kalihydrat geschmolzen eine reichliche Menge von Protocatechusäure, als Endproduct der Zersetzung. Läfst man dagegen die Kaffeesäure mit 5 Th. Kalilauge von dem spec. Gew. 1,25 während $^3/_4$ Stunden in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühlapparat sieden, so bildet sich in der rasch mit Schwefelsäure übersättigten Lösung ein Krystallbrei einer als *Kaffeesäure* bezeichneten Säure. Diese durch Abpressen und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigte Säure bildet strohgelbe, glänzende, prismen- und blättchenförmige, monoklinometrische Krystalle, aus Alkohol krystallisirt warzige feste Drusen und Krusten. Sie ist stark sauer, zerlegt kohlens. Salze mit Leichtigkeit, färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grasgrün, auf weiteren Zusatz von kohlens. Natron dunkelroth, reducirt salpeters. Silber, aber nicht alkalische Kupferoxydlösung. Fixe ätzende Alkalien geben gelbe, an der Luft sich bräunende Lösungen, die ammoniakalische Lösung ist dagegen kaum gefärbt; concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen rothbraun werdender Farbe; Salpetersäure oxydirt sie leicht zu Oxalsäure; Bromwasser bewirkt in der Lösung zuerst eine dunkelbraune Färbung, dann eine braune flockige Fällung; essigs. Blei erzeugt einen citrongelben, salpeters. Quecksilberoxydul einen fahlgelben, grünlich werdenden Niederschlag; ohne Wirkung ist Quecksilberchlorid und Kupfervitriol. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ent-

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 7; Ann. Ch. Pharm. CXLII, 219; J. pr. Chem. CI, 97; Zeitschr. Chem. 1867, 266; Chem. Centr. 1867, 337; Bull. soc. chim. [2] IX, 122; Ann. ch. phys. [4] XII, 467.

Kaffeegerbsäure.

spricht der Formel $C_9H_8O_4$, lufttrocken $2\,C_9H_8O_4 + H_2O$. Das an der Luft sich dunkel färbende Barytsalz, $C_9H_7BaO + 2\,H_2O$, bildet aus concentrisch gruppirten bernsteingelben Prismen bestehende Warzen, das Strontiansalz, $C_9H_7SrO_4 + 2\,H_2O$, gelbliche Krusten; das Kalksalz, $2\,C_9H_7CaO_4 + 3\,H_2O$, drusige schwach gefärbte Krystallgruppen. Ein basisches Barytsalz, $2\,C_9H_5Ba_3O_4 + 9\,H_2O$, scheidet sich beim Vermischen der concentrirten Lösung des einbasischen Salzes mit Barytwasser in sehr schwer löslichen gelben Blättchen aus; ein basisches Kalksalz erhält man in analoger Weise mittelst Zuckerkalk als citrongelbe, rasch schmutziggrün werdende krystallinische Flocken. Durch Bleizucker wird in einer Lösung der Kaffeesäure das basische Bleisalz, $C_9H_5Pb_3O_4 + H_2O$, als citrongelber amorpher Niederschlag gefällt. *Kaffees. Caffeïn*, $C_9H_8O_4$, $C_8H_{10}N_4O_2 + 2\,H_2O$, krystallisirt aus einer Lösung von äquivalenten Mengen beider Körper in siedendem Wasser in feinen, zu Sternen und Häufchen verwachsenen farblosen Nadeln. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Kaffeesäure in Protocatechusäure und Essigsäure :

$$\underset{\text{Kaffeesäure}}{C_9H_8O_4} + 2\,H_2O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}.$$

Bei der trockenen Destillation entsteht, neben einem theerartigen Rückstand, Brenzcatechin; ebenso bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen der Kaffeesäure ein ölartiger, die Reactionen des Brenzcatechins zeigender Körper, der mit dem von H. Müller (1) aus dem Kreosot des Holztheers erhaltenen identisch zu sein scheint. — Die Kaffeesäure ist isomer mit der Insolin-, Camphren-, Uvitin-, Isuvitinsäure, sowie mit der von Glinzer aus Aethylxylol erhaltenen Säure; sie ist dreiatomig und bildet das dritte, der Protocatechusäure entsprechende Glied der nachstehenden Reihe :

(1) Jahresber. f. 1864, 526.

Kaffeegerbsäure.

Zimmtsäure	Cumarsäure (Paracumarsäure)	Kaffeesäure
$C_9H_7O . HO$	$C_9H_6O . 2HO$	$C_9H_5O . 3HO$.
Benzoësäure	Salicylsäure (Paraoxybenzoësäure)	Protocatechusäure
$C_7H_5O . HO$	$C_7H_4O . 2HO$	$C_7H_3O . 3HO$.

Neben der Kaffeesäure entsteht beim Kochen der Kaffeegerbsäure mit Kalilauge eine nicht krystallisirbare Zuckerart, für welche annähernd die Formel $C_6H_{10}O_4$ gefunden wurde. Von Rochleder's Analysen ausgehend berechnet Hlasiwetz für die Kaffeegerbsäure vorläufig die Formel $C_{15}H_{18}O_8$ und für ihre Spaltung durch Kali die Gleichung :

$$\underset{\text{Kaffeegerbsäure}}{C_{15}H_{18}O_8} + H_2O = \underset{\text{Kaffeesäure}}{C_9H_8O_4} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_5}.$$

Die Bildung der Viridinsäure aus Kaffeegerbsäure ist vielleicht durch das ähnliche Verhalten der Kaffeesäure gegen Alkalien bedingt. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Kaffeesäure mit alkoholischer Kalilösung, so scheidet sich ein wenig haltbares Kalisalz aus und die gelbe Flüssigkeit wird allmälig grasgrün und dann braun.

Viridinsäure. Die von Rochleder (1) aus Kaffeegerbsäure erhaltene Viridinsäure läfst sich, nach C. O. Čech (2), auch unmittelbar aus Kaffeebohnen gewinnen, wenn man dieselben, nach der Entfernung des Fetts durch Auskochen mit Aetheralkohol, als befeuchtetes Pulver der Luft aussetzt. Das feuchte Pulver färbt sich nach einigen Tagen dunkel- bis smaragdgrün und liefert dann durch Extrahiren mit Essigsäure und Weingeist die Viridinsäure als braune amorphe Masse.

Kaffeesäure. Zur Darstellung der Kaffeesäure ist, nach H. Hlasiwetz (3), das Kaffeeextract (von H. Trommsdorff in Erfurt) das beste Material. Man läfst 50 Grm. dieses Extracts mit 100 bis 120 CC. Wasser und 50 Grm. Kalihydrat in

(1) Jahresber. f. 1847/48, 525. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 366; J. pr. Chem. CIII, 62; Zeitschr. Chem. 1867, 736; Chem. Centr. 1868, 48; Bull. soc. chim. [2] IX, 504. — (3) In der S. 481 angeführten Abhandlung.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, Al. Naumann, C. Zöppritz

herausgegeben von

Heinrich Will.

Für 1867.

Zweites Heft.

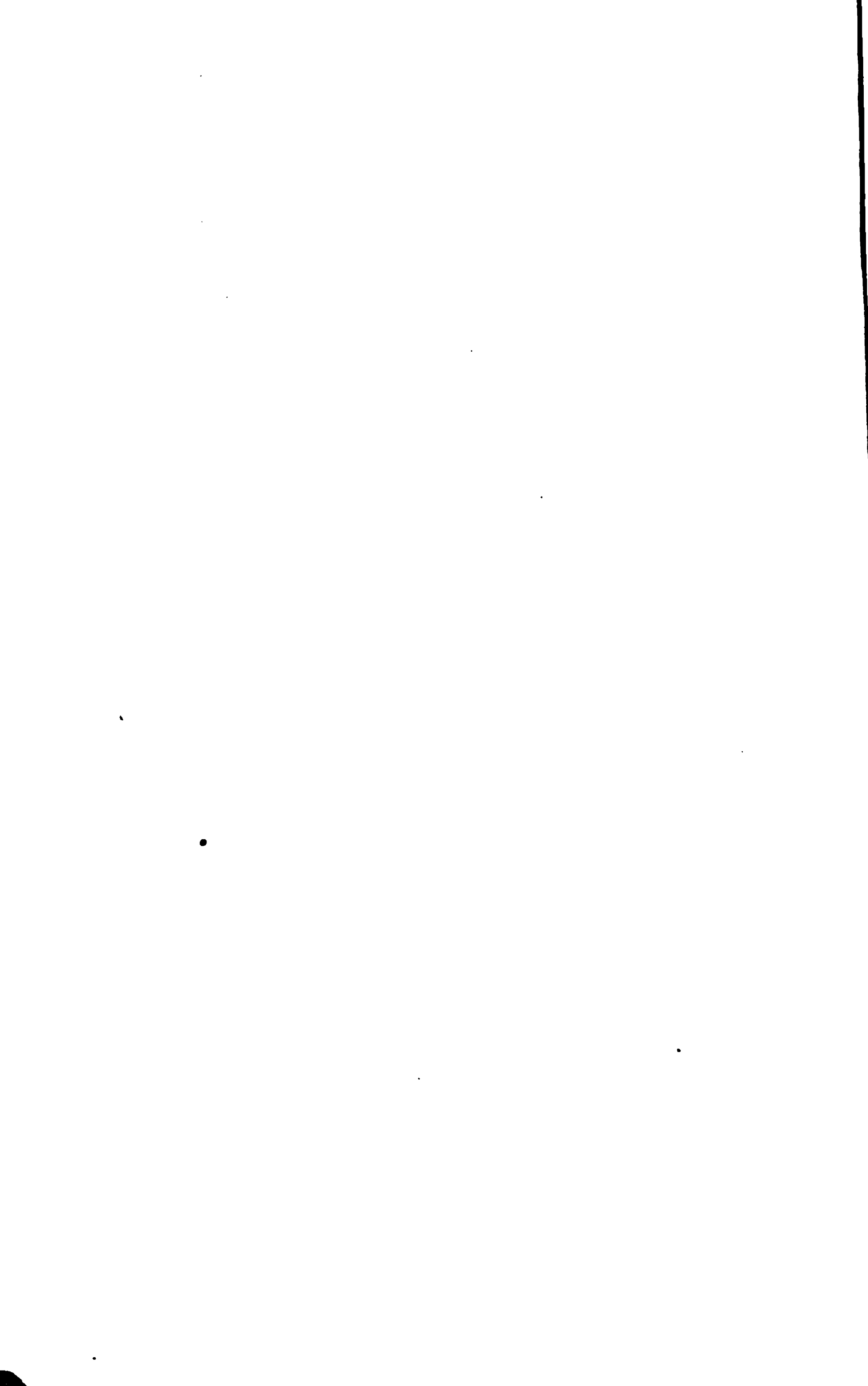
Ausgegeben am 30. April 1869.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1869.

☞ Das dritte (Schlufs-) Heft erscheint in einigen Wochen und der Bericht für



einem geräumigen Kolben mit Kühlapparat eine Stunde lang sieden, übersättigt dann die mit etwa 200 CC. Wasser verdünnte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt das Filtrat dreimal mit Aether. Die nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende (6 bis 7 Grm. betragende) Säure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Hydrokaffeesäure und Hydroparacumarsäure.

Nach H. Hlasiwetz (1) lassen sich Kaffeesäure und Paracumarsäure, ähnlich wie Zimmtsäure, Cumarsäure u. s. w. durch Wasserstoffaddition in Hydrosäuren umwandeln. — Erhält man Kaffeesäure mit Wasser und einer angemessenen Menge Natriumamalgam in einem Kolben, der mit einem Kühlapparat verbunden ist, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde lang in schwachem Sieden, so ist die Bildung der Hydrokaffeesäure vollendet. Die farblos gewordene, für den Sauerstoffzutritt sehr empfindliche Flüssigkeit wird, ohne den Kolben zu öffnen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt. Der in Wasser gelöste syrupartige Rückstand des Aetherauszugs liefert nach mehrtägigem Stehen farblose rhombische Krystalle von *Hydrokaffeesäure*, $\mathrm{C_9H_{10}O_4}$. Sie schmeckt schwach sauer, reducirt leicht alkalische Kupferoxydlösung, sowie salpeters. Silber, wird von Bleizucker weifs gefällt und färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün und dann mit kohlens. Natron dunkel kirschroth. Die alkalische Lösung wird an der Luft schwach röthlich oder bräunlich. Die Salze sind gummiartig, oder durch Alkohol gefällt, weifse Niederschläge, deren Lösungen sich mit Eisenchlorid dunkelblau und bei einem Ueberschufs des letzteren grün färben. Untersucht wurden (bei 130° ge-

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 337; Ann. Ch. Pharm. CXLII, 353; J. pr. Chem. CIII, 41; Zeitschr. Chem. 1867, 654; Chem. Centr. 1867, 893; Bull. soc. chim. [2] IX, 502; vorläufige Anzeige Wien. Acad. Ber. 1867, 61; J. pr. Chem. C, 445.

trocknet) das Kalksalz, $\mathrm{C_9H_9CaO_4}$, das Barytsalz, $\mathrm{C_9H_9BaO_4}$, und das Bleisalz, $\mathrm{C_9H_7Pb_3O_4}$. Die Hydrokaffeesäure ist demnach mit der Umbellsäure isomer. Neben der Hydrokaffeesäure bildet sich bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf die Kaffeesäure eine kleine Menge eines nicht krystallisirbaren, mit einer Spur Alkali sich grasgrün färbenden Körpers.

Aus Paracumarsäure erhält man (nach Versuchen von Malin) genau in derselben Weise *Hydroparacumarsäure*, $\mathrm{C_9H_{10}O_3}$. Dieselbe schiefst aus Wasser in kleinen wohlausgebildeten, monoklinometrischen Krystallen an; sie verliert bei 100° nichts an Gewicht, schmilzt bei 125°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, wird von essigs. Blei, schwefels. Kupfer und Quecksilberchlorid nicht gefällt, kaum verändert durch Eisenchlorid, giebt aber mit salpeters. Quecksilberoxydul einen weifsen Niederschlag und reducirt alkalische Kupferlösung in der Siedehitze. Das Ammoniaksalz ist krystallisirbar; das Silbersalz, $\mathrm{C_9H_9AgO_3}$, ein amorpher Niederschlag.

Chinagerbsäure.

Die nach dem Verfahren von R. Schwarz (1) dargestellte Chinagerbsäure zerfällt, wie O. Rembold (2) gezeigt hat, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Chinaroth. Der Zucker wurde in der von dem abgeschiedenen Chinaroth getrennten Flüssigkeit nachgewiesen durch successive Fällung mit Barytwasser, Bleiessig und Schwefelwasserstoff und Vermischen der concentrirten Lösung mit Alkohol. Es schied sich hierbei Zuckerbaryt, $\mathrm{C_6H_{11}BaO_6 + H_2O}$, ab, aus welchem ein gelblicher Syrup von den Reactionen des Traubenzuckers erhalten wurde. Das durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigte Chinaroth ergab nach dem Trocknen

(1) Jahresber. f. 1851, 411. — (2) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 559; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 270; J. pr. Chem. CIII, 217; Zeitschr. Chem. 1867, 458; Chem. Centr. 1867, 465; Ann. ch. phys. [4] XIII, 480; Bull. soc. chim. [2] IX, 389.

bei 130° eine der Formel $C_{28}H_{22}O_{14}$ entsprechende Zusammensetzung, womit auch die Analyse der aus der ammoniakalischen Lösung fällbaren rothbraunen Barytverbindung, $C_{28}H_{20}Ba_2O_{14}$, und Kalkverbindung, $C_{28}H_{20}Ca_2O_{14}$, übereinstimmt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Chinaroth, neben etwas Essigsäure und einem braunen humusartigen Product, hauptsächlich Protocatechusäure.

Chinovagerbsäure.

O. Rembold (1) überzeugte sich ferner, daſs sich die Chinovagerbsäure nach dem oben für die Chinagerbsäure beschriebenen Verfahren in Zucker und Chinovaroth spalten läſst, und daſs sie bei der Oxydation mit Kalihydrat Protocatechusäure liefert.

Ratanhiagerbsäure.

Das schon von Wittstein (2) als Zersetzungsproduct der Ratanhiagerbsäure beobachtete *Ratanhiaroth* erhält man, nach A. Grabowski (3), durch Fällung des heiſsen wässerigen Auszugs des Ratanhiaextracts mit Bleizucker, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Kochen des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure. Das sich hierbei abscheidende rothbraune Pulver hat, durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt und bei 130° getrocknet, dieselbe der Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$ entsprechende Zusammensetzung, wie nach Rochleder (4) das rothe Zersetzungsproduct des Kastaniengerbstoffs. Es zerfällt auch, wie dieses letztere, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Protocatechusäure und Phloroglucin, welche beide Körper schon durch Schmelzen des Ratanhiaextracts mit Kalihydrat in reichlicher Menge gewonnen werden können. — Die von dem Ratanhiaroth getrennte Flüssigkeit enthält nur schwierig krystallisirbaren Zucker.

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 562; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 273. — (2) Jahresber. f. 1854, 656; auch L. Gmelin's Handb. VII, 943. — (3) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 562; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 274; J. pr. Chem. CIII, 219; Zeitschr. Chem. 1867, 459, 460; Chem. Centr. 1867, 467, 469; Ann. ch. phys. [4] XIII, 481. — (4) Jahresber. f. 1866, 692.

Filixgerbsäure.

Das schwer klar zu filtrirende wässerige Decoct der Wurzel von *Aspidium filix mas* tritt, nach G. Malin (1), an Aether eine kleine Menge eines braunen schmierigen Harzes ab und giebt dann mit Bleizucker und basischessigs. Blei Niederschläge, welche eine und dieselbe Gerbsäure, die *Filixgerbsäure*, enthalten. Dieselbe bildet nach Zersetzung der ausgewaschenen Niederschläge mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats ein bräunliches Extract, welches durch partielle Fällung mit Bleizucker und Zerlegung des helleren Theils des Niederschlags gereinigt werden kann. Sie hat grofse Aehnlichkeit mit der Chinagerbsäure, ist hygroscopisch, giebt eine etwas trübe Lösung, wird von starkem Alkohol wenig, von gewöhnlichem Alkohol ziemlich reichlich aufgenommen, giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von kohlens. Natron violett werdende Färbung, reducirt alkalische Kupferoxydlösung und wird von Leimlösung gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheiden sich bald dunkel ziegelrothe Flocken von *Filixroth* ab, während unkrystallisirbarer Zucker, $C_6H_{12}O_6$, gelöst bleibt. Das aus der alkoholischen Lösung durch Wasser oder aus der ammoniakalischen durch Salzsäure gefällte Filixroth ergab bei der Analyse der Formel $C_{26}H_{18}O_{12}$ entsprechende Zahlen; es zerfällt bei der Oxydation mit Kalihydrat in Protocatechusäure und Phloroglucin. — Den von Luck (2) als Tannaspidsäure beschriebenen Körper hält Malin im Wesentlichen für Filixroth.

Filixsäure.

A. Grabowsky (3) stellte einige Versuche mit der von Luck beschriebenen Filixsäure an. Die Säure war

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 564; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 276; J. pr. Chem. CIII, 221; Chem. Centr. 1867, 468; Zeitschr. Chem. 1867, 459; Ann. ch. phys. [4] XIII, 482; Bull. soc. chim. [2] IX, 391. — (2) Jahresber. f. 1851, 560. — (3) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 567; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 279; J. pr. Chem. CIII, 224; Ann. ch. phys. [4] XIII, 482; Bull. soc. chim. [2] IX, 390.

Filixsäure.

von H. Trommsdorff aus dem Extract der Wurzel von *Aspidium filix mas* erhalten und zwar durch Waschen des in dem Extract beim längeren Stehen gebildeten krystallinischen Bodensatzes mit wenig Aether und Aetherweingeist, Lösen in schwachem Weingeist unter Zusatz von etwas kohlens. Kali, Fällen der durch Thierkohle entfärbten Lösung mit verdünnter Essigsäure und Umkrystallisiren des weifsen Niederschlags aus Aether. — Zersetzt man die Filixsäure durch Erhitzen mit 4 Th. Kalihydrat und wenig Wasser bis zum beginnenden Schmelzen und bis die Masse rothbraun wird, so bilden sich als wesentliche Producte nur Buttersäure und Phloroglucin. Dampft man dagegen die Lösung der Filixsäure in der starken Kalilauge nur so weit ab, dafs sie breiig wird, so findet man nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure in dem ätherischen Auszug neben Phloroglucin eine andere krystallisirbare schwerlösliche Substanz, welche mit der Formel $\Theta_{10}H_{12}\Theta_4$ = $\Theta_6H_5(\Theta_4H_7\Theta)\Theta_3$ als *Monobutyrylphloroglucin* sich betrachten läfst. Die Filixsäure, deren Analyse annähernd mit der Formel $\Theta_{14}H_{18}\Theta_5$ übereinstimmt, wäre dann *Dibutyrylphloroglucin*, $\Theta_6H_4(\Theta_4H_7\Theta)_2\Theta_3$, und ihre Spaltung durch Kalihydrat entspräche der Gleichung :

$$\underset{\text{Filixsäure}}{\Theta_{14}H_{18}\Theta_5} + 2\,H_2\Theta = \underset{\text{Buttersäure}}{2\,\Theta_4H_8\Theta_2} + \underset{\text{Phloroglucin}}{\Theta_6H_6\Theta_3}.$$

Durch Einwirkung von Chlorbutyryl auf Phloroglucin entsteht indessen keine Filixsäure, sondern eine ölartige, erst nach längerem Stehen krystallisirende, nicht in Wasser oder Alkalien aber in Alkohol und Aether lösliche Substanz.

Granatgerbsäure.

Fällt man, nach O. Rembold (1), die wässerige Abkochung der Granatwurzelrinde partiell mit Bleizucker, so fällt der erste Niederschlag a schmutzig bräunlichgelb, der

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 571; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 285; J. pr. Chem. CIII, 229; Zeitschr. Chem. 1867, 462; Chem. Centr. 1867, 473; Ann. ch. phys. [4] XIII, 483; Bull. soc. chim. [2] IX, 391.

Granatgerbsäure. zweite b heller und rein gelb aus. Basisch-essigs. Blei erzeugt dann eine weitere Menge der gelben Fällung b und die davon abfiltrirte und entbleite Flüssigkeit enthält ziemlich viel Mannit. — Die durch Zersetzung des Niederschlags a mit Schwefelwasserstoff gewonnene Flüssigkeit A enthält neben einer eigenthümlichen Gerbsäure auch Tannin. Kocht man sie mit verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich ein lehmgelber Absatz und Aether entzieht alsdann dem Filtrat zwei krystallisirbare Körper, von denen der eine (in Wasser lösliche) Gallussäure, der andere (unlösliche und aus b reiner zu gewinnende) Ellagsäure ist. — Die aus dem Niederschlag b gewonnene Flüssigkeit B liefert bei weiterer partieller Fällung, Zerlegung des reineren Bleisalzes und Verdunsten der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit die *Granatgerbsäure* als amorphe, bräunlichgelbe Masse von adstringirendem Geschmack. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, reducirt Silber und alkalische Kupferlösung, fällt Leim und Brechweinstein und giebt mit Eisenchlorid tintenschwarze Niederschläge. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Zucker, $\mathrm{C_6H_{12}O_6}$, und in Ellagsäure, $\mathrm{C_{14}H_6O_8 + 2\,H_2O}$, welche letztere sich theils als fahlgelber Absatz abscheidet, theils der Flüssigkeit durch Behandlung mit Aether entzogen werden kann. Als den einfachsten mit den Analysen vereinbaren Ausdruck für die Zusammensetzung der Granatgerbsäure giebt Rembold die Formel $\mathrm{C_{20}H_{16}O_{13}}$ und die Spaltung durch Schwefelsäure entspräche dann der Gleichung:

$$\underset{\text{Granatgerbsäure}}{\mathrm{C_{20}H_{16}O_{13}}} + \mathrm{H_2O} = \underset{\text{Ellagsäure}}{\mathrm{C_{14}H_6O_8}} + \underset{\text{Zucker}}{\mathrm{C_6H_{12}O_6}}.$$

Tormentillroth und -gerbstoff. Die Tormentillwurzel enthält, nach O. Rembold (1), neben wenig Ellagsäure, ziemlich viel Chinovasäure und

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 391; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 5; Zeitschr. Chem. 1868, 571; Chem. Centr. 1868, 381; Bull. soc. chim. [2] X, 291.

Tormentillroth und -gerbstoff.

einen Gerbstoff, der durch Säuren in Tormentillroth und Zucker gespalten wird. Fällt man die wässerige Abkochung der Wurzel mit Bleizucker aus, zersetzt dann den ausgewaschenen Niederschlag unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff und versetzt nun das etwas eingeengte Filtrat successiv mit Bleizucker und mit Bleiessig, so erhält man zwei Niederschläge, von denen der erste a blafsröthlich, der letztere b fast weifs ist. Beide liefern, wohl ausgewaschen und neuerdings zersetzt, die entsprechenden Flüssigkeiten A und B. — Die rothbraune (an Aether weder Gallussäure noch einen anderen krystallisirten Körper abgebende) Flüssigkeit A setzt beim mehrstündigen Kochen mit verdünnter Schwefelsäure rothbraunes amorphes Tormentillroth nebst wenig Chinovasäure ab. In der von dem Tormentillroth abfiltrirten Flüssigkeit findet sich Zucker, der nach der Reinigung einen honiggelben Syrup von der Formel $Є_6H_{12}Θ_6$ bildet. — Kocht man den extractartigen Verdampfungsrückstand der Flüssigkeit A einige Stunden mit concentrirter Kalilauge, so entzieht Aether aus der mit Schwefelsäure übersättigten Masse etwas (in Wasser schwer lösliche) Ellagsäure und einen durch Bleizucker fällbaren krystallinischen Körper (vielleicht unreine Protocatechusäure), der sich mit Eisenchlorid blau und dann grün färbt. — Das nach dem obigen Verfahren erhaltene Tormentillroth wird von der Chinovasäure durch Behandlung mit Barytwasser getrennt, die von dem gelösten chinovas. Baryt abfiltrirte braune unlösliche Verbindung noch feucht mit Salzsäure zersetzt, der nochmals ausgewaschene Rückstand in verdünntem Ammoniak gelöst und wieder mit Salzsäure zersetzt. Man erhält so das Tormentillroth als rothbraunen amorphen Niederschlag von den Lösungs- und Verbindungsverhältnissen der Phlobaphene. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Ratanhia- oder Kastanienroth und ist wahrscheinlich damit identisch, sofern es wie diese bei der Oxydation mit Kalihydrat in Protocatechusäure und Phloroglucin zerfällt. — Die aus

Tormentillroth und -gerbstoff.

dem Bleiniederschlag b erhaltene Flüssigkeit B ist fast farblos und hinterläfst beim vorsichtigen Verdampfen gelbröthlichen amorphen *Tormentillgerbstoff*, dessen Zusammensetzung bei 120° der Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$ entspricht. Derselbe verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, ohne merkliche Zuckerbildung und analog wie der Kastaniengerbstoff, in das annähernd eben so zusammengesetzte Tormentillroth. Der Tormentillgerbstoff fällt Leimlösung und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Reaction, die mit kohlens. Natron dunkel violettroth wird. Der beim Kochen der Flüssigkeit A mit Schwefelsäure gebildete Zucker scheint vorzugsweise aus Chinovin entstanden zu sein, welches in Zucker und Chinovasäure spaltbar ist. — Die Chinovasäure, $C_{24}H_{38}O_4$, erhält man in ziemlich reichlicher Menge durch zweimaliges Auskochen der Tormentillwurzel mit dünner Kalkmilch, Ansäuern des Filtrats, Kochen des ausgewaschenen Niederschlags mit Barytwasser und nochmaliges Fällen der abfiltrirten Lösung mit Salzsäure. Der gewaschene Niederschlag wird heifs in viel Alkohol gelöst, die röthliche Lösung mit Thierkohle entfärbt und ein Theil des Alkohols abdestillirt, wo die reine Chinovasäure als farbloses sandiges Krystallpulver sich abscheidet.

Gerbsäure der Eichenrinde.

Die Eichenrinde enthält, nach A. Grabowski (1), neben Phlobaphen als Hauptbestandtheil eine amorphe, durch essigs. Blei fällbare Gerbsäure, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und in einen rothen, amorph sich ausscheidenden Körper, das *Eichenroth*, zerfällt. Zur Gewinnung der Gerbsäure wird die wässerige Abkochung der Rinde mit essigs. Blei fractionirt gefällt und der später entstehende hellere Niederschlag nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das ver-

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 387; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 1; Zeitschr. Chem. 1868, 508; Chem. Centr. 1868, 348; Bull. soc. chim. [2] X, 290; vorl. Anzeige Wien. acad. Anz. 1867, 174.

Gerbsäure der Eichenrinde.

dampfte Filtrat hinterläſst die Säure als gelbbraune amorphe Masse, welche in wässeriger Lösung durch Leim und Brechweinstein gefällt wird; mit Eisenchlorid färbt sie sich schwarz und diese Färbung wird durch kohlens. Natron roth. Beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich Eichenroth ab und das Filtrat enthält nichtkrystallisirbaren Zucker, der bei 60° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9$ hat. Die vom Eichenroth abfiltrirte Flüssigkeit giebt an Aether nur Spuren einer braunen amorphen Substanz ab, zum Beweis, daſs die Eichengerbsäure keine Gallussäure (bezw. Tannin) enthält. — Das von dem Eichenphlobaphen nur wenig verschiedene Eichenroth zeigt die allgemeinen Eigenschaften der braunen amorphen Körper, die man auch aus anderen Gerbsäuren erhält. Es löst sich in Ammoniak wie in Weingeist und wird aus ersterem durch Salzsäure, aus letzterem durch Wasser wieder gefällt. — Das *Eichenphlobaphen* erhält man durch Behandlung der mit Wasser erschöpften Rinde mit Ammoniak und Zersetzen der braunen Lösung mit Salzsäure. Die mit Vermeidung eines Ueberschusses dargestellte ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum braune flockige Niederschläge, aus deren Analyse Grabowski annähernd die nachstehenden Formeln berechnet:

Eichenphlobaphen	Kalkverbindung	Barytverbindung
$C_{26}H_{24}O_{14}$	$C_{26}H_{22}Ca_2O_{14}$	$C_{26}H_{22}Ba_2O_{14}$.

Bei der Oxydation mit schmelzendem Kali entstehen aus dem Eichenphlobaphen als Endproducte Phloroglucin und Protocatechusäure.

Organische Basen.

Krystallform von Salzen organ. Basen.

V. v. Lang (1) hat die folgenden Salze organischer Basen krystallographisch untersucht. *Salpeters. Triäthyl-*

(1) In der S. 3 angeführten Abhandlung.

Krystallform von Salzen organ. Basen.

amin, $(C_2H_5)_3N, NHO_3$, krystallisirt in rhombischen Formen, isomorph mit salpeters. Kali. Axenverhältnifs der Grundform a : b : c (Hauptaxe) = 0,7005 : 1 : 0,5708. Beobachtete Combination ∞P̆∞ . P̆∞ . ∞P . ∞P̆2 . P. Neigung von P̆∞ : ∞P̆∞ = 120°34'; ∞P̆2 : ∞P̆∞ = 144°29'. *Salpeters. Tetramylammonium*, $(C_5H_{11})_4N, NO_3$. Plattenförmige rhombische Combinationen der Formen ∞P̆∞ . ∞P . P̄∞. Neigung von ∞P : ∞P = 123°51'; P̄∞ : P̄∞ an der Hauptaxe = 95°50'. Axenverhältnifs a : b : c = 0,5310 : 1 : 0,4795. *Salpeters. Toluidin*, C_7H_9N, NHO_3. Krystallform monoklinometrisch, mit dem Axenverhältnifs der Grundform a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,0147 : 1 : 0,6216 und dem schiefen Axenwinkel = 81°13'. Beobachtete Combination : ∞P∞ . 0P . P∞ . ∞P . ∞P2. Neigung von ∞P∞ : 0P = 98°47'; P∞ : 0P = 151°02'; ∞P : ∞P∞ = 134°55'. Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach ∞P. *Salzs. Toluidin*, C_7H_9N, HCl. Krystallform monoklinometrisch. Axenverhältnifs der Grundform a : b : c = 0,9433 : 1 : 0,5323; schiefer Axenwinkel 76°50'. Beobachtet wurde die Combination der Flächen ∞P∞ . ∞P . P∞ . 2P2 . 2P 3/3, von welchen die drei letzten nur meroëdrisch entwickelt sind. Neigung von ∞P : ∞P∞ = 136°26'; P∞ : ∞P = 117°34' und 79°21'. Das Salz scheint mit salzs. Chloranilin und Bromanilin (1) isomorph zu sein. *Lutidinplatinchlorid*, C_7H_9N, HCl + $PtCl_2$. Rhomboëder mit der basischen Endfläche (R : R in den Endkanten = 90°54; R : 0P = 125°53'), häufig zu Juxtapositionszwillingen verwachsen. Das Salz ist isomorph mit Aethylamin-Platinchlorid. *Bromwasserstoffs. Anilin*, C_6H_7N, HBr, krystallisirt im rhombischen Systeme, mit dem Axenverhältnifs a : b : c (Hauptaxe) = 0,9657 : 1 : 0,7867. Beobachtete Combina-

(1) Vgl. über chlorwasserstoffs. Bromanilin Ann. Ch. Pharm. LIII, 45.

tion : $\infty \bar{P} \infty$. 0P . $\bar{P} \infty$. $\breve{P}$ $^{3}/_{7}$ (die Flächen $\breve{P}$ $^{3}/_{7}$ sind abgerundet). Neigung von $\bar{P} \infty$: $\bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 101°56′; $\bar{P} \infty$: $\infty \bar{P} \infty$ = 129°10′. *Tetramylammoniumjodid*, $(C_5H_{11})_4NJ$. Krystallform monoklinometrisch mit dem Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,8435 : 1 : 1,4412, und dem schiefen Axenwinkel = 82°25′. Beobachtet wurde die Combination $\infty P \infty$. 0P . P∞ . ∞P . $\mathrm{P}\infty$. $^{1}/_{2}$P und nebst anderen die Neigungen P∞ : 0P = 116°; ∞P : ∞P = 97°56′; ∞P : 0P = 97°12′. *Jodwasserstoffsaures Aethylanilin*, $C_6H_5(C_2H_5)HN, HJ$. Krystallform rhombisch mit dem Axenverhältnifs a : b : c (Hauptaxe) = 0,8253 : 1 : 0,7776. Beobachtete Combination : $\infty \breve{P} \infty$. $\breve{P}\infty$. ∞P; Neigung von ∞P : $\infty \breve{P} \infty$ = 129°45′; ∞P : $\breve{P}\infty$ = 111°54′. Die Krystalle sind in der Richtung der Brachydiagonale verlängert. *Saures oxals. Toluidin*, C_7H_9N, $C_2H_2O_4$. Krystallform monoklinometrisch mit dem Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,2134 : 1 : 1,3984 und dem schiefen Axenwinkel = 84°39′. Beobachtete Combination : 0P . ∞P . P∞. Neigung von P∞ : 0P = 133°59′; ∞P : ∞P = 100°46′; ∞P : 0P = 94°6′. Durch vorwiegende Entwickelung von 0P sind die Krystalle tafelförmig.

Krystallform von Salzen organ. Basen.

E. Ludwig (1) hat nachgewiesen, dafs der Wein eine kleine Menge von Trimethylamin enthält, wie es scheint als constanten Bestandtheil, sofern die Base in mehreren österreichischen Weinen wie auch in Ungarwein nachgewiesen wurde. Der Wein liefert, nach dem Abdestilliren des Alkohols, durch Erhitzen mit ausgekochter Natronlauge ein alkalisches Destillat, welches nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure und Eintrocknen an absoluten Alkohol, unter Rücklassung von viel schwefels. Ammoniak, ein lös-

Trimethylamin.

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 287; Zeitschr. Chem. 1868, 96; J. pr. Chem. CIII, 46; Chem. Centr. 1867, 911; Bull. soc. chim. [2] X, 32.

liches Salz abgiebt, aus welchem durch nochmalige Destillation mit Natronlauge, Neutralisiren mit Salzsäure und Vermischen mit Platinchlorid das in orangefarbenen Octaëdern anschiefsende *Trimethylamin-Platinchlorid*, $Є_3H_9N, HCl, PtCl_2$, gewonnen wird.

Neurin, Cholin und Sinkalin.

Durch die Untersuchungen von Baeyer (1) wurde nachgewiesen, dafs das Neurin mit der Formel $(ЄH_3)_3[Є_2H_4(HΘ)]NHΘ$ als Trimethyloxyäthylammoniumoxydhydrat zu betrachten ist. Hiervon ausgehend hat nun A. Wurtz (2) die Synthese des Neurins mit Erfolg bewirkt. Dieselbe beruht auf dem von Wurtz (3) angegebenen Verfahren der Darstellung von Oxyäthylenbasen durch Behandlung von Glycolchlorhydrin mit Ammoniak. Salzs. Neurin (Trimethyloxyäthylammoniumchlorid) entsteht durch directe Addition von Glycolchlorhydrin und Trimethylamin :

Glycolchlorhydrin		Trimethylamin		Trimethyloxyäthylammoniumchlorid
$Є_2H_4\left\{\begin{matrix}ΘH\\Cl\end{matrix}\right.$	+	$\left.\begin{matrix}ЄH_3\\ЄH_3\\ЄH_3\end{matrix}\right\}N$	=	$\left.\begin{matrix}ЄH_3\\ЄH_3\\ЄH_3\\Є_2H_4(ΘH)\end{matrix}\right\}NCl$

Beim 24stündigen Erhitzen von Trimethylamin (5 Grm.) mit Glycolchlorhydrin (10 Grm.) auf 100° erfüllt sich die Röhre mit sehr zerfliefslichen prismatischen Krystallen von Trimethyloxyäthylammoniumchlorid. Dieses löst sich reichlich in siedendem absolutem Alkohol und scheidet sich, wenn die Lösung sehr concentrirt ist, beim Erkalten theilweise wieder aus. Durch Aether wird diese Lösung gefällt, ist aber nur eine Spur Wasser vorhanden, so bildet das Ausgeschiedene eine dicke Flüssigkeit. Das auch von Baeyer analysirte Golddoppelsalz $(ЄH_3)_3(Є_2H_4ΘH)NCl$,

(1) Jahresber. f. 1866, 416. — (2) Compt. rend. LXV, 1015; N. Arch. ph. nat. XXXI, 159; Ann. Ch. Pharm. Suppl. VI, 116; Zeitschr. Chem. 1868, 169; Chem. Centr. 1868, 189; Sill. Am. J. [2] XLV, 261. — (3) Jahresber. f. 1861, 507.

Neurin, Cholin und Sinkalin.

$AuCl_3$, ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroscop dieselbe Form (rhombische Blätter) zeigt, wie das mittelst Neurin aus Gehirn dargestellte Salz. Die mit Platinchlorid versetzte Lösung des Trimethyloxyäthylammoniumchlorids scheidet erst bei Syrupconsistenz Krystalle aus; mit Alkohol entsteht ein Niederschlag, dessen Platingehalt der Formel $(CH_3)_3(C_2H_4OH)NCl, PtCl_2$ entspricht. Das aus der Chlorverbindung durch feuchtes Silberoxyd abgeschiedene Trimethyloxyäthylammoniumoxydhydrat ist eine syrupartige Flüssigkeit, welche beim Erhitzen unter Verbreitung eines starken ammoniakalischen Geruchs sich zersetzt.

W. Dybkowsky (1) kommt durch eine vergleichende Analyse der Platinsalze des Neurins und Cholins zu dem Resultat, dafs beide Basen identisch sind. — Zur Gewinnung des Cholins fällt Dybkowsky die alkoholische Lösung der eingedickten Galle mit Aether und kocht den hierbei gelöst bleibenden Theil (nach der Verjagung des Aethers und Alkohols) 12 bis 24 Stunden lang mit Barytwasser. Nach der Entfernung des Barytüberschusses durch Kohlensäure wird das stark eingeengte Filtrat mit absolutem Alkohol vermischt und die vom Niederschlag getrennte alkoholische Lösung mit Salzsäure neutralisirt. Es scheidet sich hierbei, namentlich auf Zusatz von Aether, Taurin ab, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt jetzt mit Platinchlorid einen gelben amorphen Niederschlag von Cholinplatinchlorid, das (neben schwerer löslichen octaëdrischen Krystallen) aus Wasser in orangerothen sechsseitigen Tafeln anschiefst. — Zur Darstellung des Neurins wurde frisches Ochsenhirn durch ein feines Sieb gerieben, der Brei nach dem Zusatz mit Aether ausgezogen, der Rückstand der ätherischen Lösung mit Barytwasser gekocht und dann

(1) J. pr. Chem. C, 153; Zeitschr. Chem. 1867, 384; Chem. Centr. 1867, 228; Bull. soc. chim. [2] VIII, 59; Sill. Am. J. [2] XLV, 259.

Neurin, Cholin und Sinkalin.

genau wie bei der Abscheidung des Cholins verfahren. Die Krystalle des Neurinplatinsalzes hatten dieselbe Form (1) und die Zusammensetzung des Cholinplatinchlorids $C_5H_{13}NO$, HCl, $PtCl_2$ (2).

In Folge der vorstehenden Angaben Dybkowsky's stellten A. Claus und C. Keesé (3) einige Versuche an, um auch die Beziehungen zwischen dem Neurin und Sinkalin (4) zu ermitteln. Zur Darstellung des Neurins ist es nach Claus und Keesé vortheilhafter, das Gehirn mit einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und Aether auszuziehen, die klar abgegossene Lösung unmittelbar mit gesättigtem Barytwasser zu versetzen und dann den Aether und Alkohol im Wasserbad abzuziehen. Die den Barytüberschufs enthaltende wässerige Lösung wird nun mit Kohlensäure gefällt, und das zum Syrup verdampfte Filtrat mit absolutem Alkohol erschöpft. Der mit Salzsäure neutralisirte Auszug giebt mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid einen gelben käsigen Niederschlag, aus dem durch fractionirte Lösung in Wasser reines Neurinplatinchlorid erhalten wird, welches in Nadeln oder säulenförmigen Krystallen, aus der etwas überschüssiges Platinchlorid enthaltenden Lösung aber in rhombischen Tafeln anschiefst, die in ihren Winkeln mit denen des Sinkalin-Platinchlorids übereinstimmen. Auch die Golddoppelsalze beider Basen krystallisiren in denselben Formen, so dafs es wahrschein-

(1) Nach Naumann's Bestimmung bildet das Cholinplatinchlorid rhombische Combinationen $\infty\bar{P}\infty$. $\infty\breve{P}\infty$. P, mit der Neigung von P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 121°, P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 128°; nur diese Pyramidenflächen sind spiegelnd. Die Neurinplatinchloridkrystalle zeigen unter einer ähnlichen mangelhaft ausgebildeten Pyramide noch ein scharfes Brachydoma ($12\breve{P}\infty$ oder $13\breve{P}\infty$). — (2) Jahresber. f. 1861, 798. — (3) J. pr. Chem. CII, 24; Zeitschr. Chem. 1868, 46; Chem. Centr. 1867, 1051; Bull. soc. chim. [2] IX, 242; Sill. Am. J. [2] XLV, 261. — (4) Jahresber. f. 1852, 666.

lich erscheint, dafs auch das Sinkalin mit dem Neurin identisch ist.

Sarkosin.

Vermischt man, nach A. Buliginsky (1), alkoholische Lösungen von Sarkosin und säurefreiem Chlorzink, so bildet sich ein krystallinischer oder auch syrupartiger und dann nach und nach krystallinisch erstarrender Niederschlag von *Sarkosin-Chlorzink*, $C_3H_7NO_2$, ZnCl. Die Verbindung erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 2660 Th. absoluten Alkohols zur Lösung; sie löst sich dagegen sehr leicht in Wasser und krystallisirt daraus bei freiwilliger Verdunstung in kugeligen, strahlig-krystallinischen Massen, deren einzelne Krystalle unter dem Mikroscope als quadratische Prismen mit stumpfem Endkantenwinkel erscheinen.

Tyrosin.

G. Beyer (2) hat einige Derivate des Tyrosins beschrieben. Er empfiehlt zur Gewinnung des Tyrosins in gröfserem Mafsstabe 6 Kilogramm Hornspäne mit 12 Kilogramm Schwefelsäure und 60 Kilogramm Wasser in einem kupfernen Kessel 16 Stunden lang zu kochen, dann mit Kalkhydrat zu neutralisiren, den abgeschiedenen Gyps noch zweimal mit Wasser auszukochen, sämmtliche Filtrate zur Hälfte einzudampfen und, nach der Zersetzung des in Lösung gebliebenen Tyrosinkalks mittelst Schwefelsäure, die abfiltrirte saure Lösung mit Bleiweifs anzurühren. Das Tyrosin geht hierbei als Tyrosinblei in Lösung, welches nunmehr durch Schwefelwasserstoff vollständig zerlegt wird. Das entstehende Schwefelblei ist zugleich das wirksamste Entfärbungsmittel, und es ist zweckmäfsig, die Flüssigkeit vor dem Auskrystallisiren noch mit einer beträchtlichen Menge frisch bereiteten Schwefelblei's längere Zeit zu kochen. Das in der syrupähnlichen Masse sehr lösliche Tyrosin krystallisirt nach der Entfärbung leicht heraus und ist nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein. Aus der concentrirten Mutter-

(1) Medicinisch-chem. Unters. II, 255; Zeitschr. Chem. 1866, 287. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXX, 44; Zeitschr. Chem. 1867, 436; Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 520; Bull. soc. chim. [2] VIII, 368.

Tyrosin. lauge schiefst bei mehrmonatlichem Stehen viel Leucin an, welches nach dem Abpressen und Auskochen mit Alkohol noch etwas Tyrosin als unlösliches Pulver hinterläfst. — *Amidotyrosin*, $\text{G}_9H_{12}N_2\Theta_3$, entsteht bei der Behandlung von Nitrotyrosin mit granulirtem Zinn und verdünnter Salzsäure. Die noch warm vom ungelösten Zinn abgegossene und mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Lösung liefert beim raschen Verdampfen unter zeitweiligem Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser fast farbloses salzs. Amidotyrosin, das in concentrirter warmer wässeriger Lösung genau mit Natronlauge neutralisirt wird. Die von ausgeschiedenem Harz abfiltrirte Lösung liefert beim Verdampfen im Wasserbade bis zu einem dünnen Brei und Erkaltenlassen unter der Luftpumpe das Amidotyrosin als ein krystallinisches, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliches Pulver, welches nach dem Trocknen luftbeständig ist, im feuchten Zustande aber sich bräunt. In höherer Temperatur destillirt es unter Zersetzung als ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet gut krystallisirende, hygroscopische und im feuchten Zustand sich leicht bräunende Salze. *Salzs. Amidotyrosin*, $\text{G}_9H_{12}N_2\Theta_3, 2\,HCl + H_2\Theta$, krystallisirt in langen Nadeln, bildet zuweilen ein weifses hygroscopisches Pulver, bleibt bei 100° unverändert und verliert erst bei 120° das Krystallwasser. Die wässerige Lösung wird rasch braunviolett. Es ist in Aether unlöslich, aber in Alkohol leichter löslich als die freie Base. Beim Kochen der Lösung mit Silberoxyd oder Platinchlorid bildet sich, unter Reduction der Metalle, ein in ammoniakhaltigem Wasser lösliches Harz. *Saures schwefels. Amidotyrosin*, $\text{G}_9H_{12}N_2\Theta_3, 2\,SH_2\Theta_4$, scheidet sich beim Erwärmen des salzs. Salzes mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure in leicht löslichen Warzen ab. *Neutrales schwefels. Amidotyrosin*, $\text{G}_9H_{12}N_2\Theta_3, SH_2\Theta_4$, scheidet sich beim Vermischen des sauren Salzes mit 1 Aeq. Amidotyrosin in concentrirter Lösung in gut ausgebildeten

Krystallen aus. *Schwefels. amidotyrosin-schwefels. Zink*, $2(C_9H_{12}N_2O_3, SH_2O_4) + SZnO_4$, krystallisirt leicht aus der Lösung beider Salze.

Harnstoff.

H. Kolbe (1) hat Seine Ansichten über die Constitution der Harnstoffe dargelegt. Den gewöhnlichen Harnstoff betrachtet Er als Carbaminsäureamid $N\begin{cases}NH_2CO\\H_2\end{cases}$, und hält ihn für verschieden von dem wirklichen Carbamid $N_2\begin{cases}CO\\H_4\end{cases}$, welches nach Ihm wahrscheinlich ein indifferenter Körper ist. A. Claus (2) entwickelt für die Constitution beider Verbindungen den folgenden Ausdruck :

Wahres Carbamid	Harnstoff
$H_2N - CO - NH_2$	$CO = NH_2 - NH_2$.

Biuret.

H. Huppert und J. Dogiel (3) theilen vorläufig mit, dafs sich das (schon von Erlenmeyer (4) als Allophansäureamid betrachtete) Biuret aus Allophansäureäther darstellen läfst. Aus Harnstoff gewinnt man das Biuret am leichtesten, wenn man auf denselben bei 150° Chlor nur so lange einwirken läfst, bis die Masse teigig geworden ist. Das nun gröfstentheils aus Biuret bestehende Product befreit man von etwas gleichzeitig gebildeter Cyanursäure durch Fällen mit Bleiessig.

Pseudohexylenharnstoff.

Den dem Pseudoamylenharnstoff von Wurtz entsprechenden *Pseudohexylenharnstoff*, $C_7H_{16}N_2O = CO(C_6H_{12}H)H_3N_2$, erhält man nach J. J. Chydenius (5) durch Erwärmen einer Mischung von cyans. Silber mit jodwasserstoffs. Hexylen (aus Mannit) auf 50 bis 60° und Schütteln der dann übergehenden, unangenehm riechenden Flüssigkeit

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 50. Vgl. auch Bemerkungen von Weltzien Zeitschr. Chem. 1867, 153 und Gegenbemerkungen von Kolbe, ebendaselbst 249. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 155. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 691; Bull. soc. chim. [2] X, 32. — (4) Lehrb. der org. Chem. 199. — (5) Bull. soc. chim. [2] VII, 481; Compt. rend. LXIV, 975; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 255; Zeitschr. Chem. 1867, 382; J. pr. Chem. CIII, 63; Chem. Centr. 1867, 990.

mit wässerigem Ammoniak. Der als feste Masse sich hierbei ausscheidende Harnstoff bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser feine weiſse Nadeln, die sich leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether lösen, bei 127° schmelzen und bei etwa 220° unter theilweiser Zersetzung sieden. Mit einer concentrirten Lösung von Kalilauge zersetzt er sich erst oberhalb 230 bis 250° unter Bildung von Ammoniak und einer öligen Flüssigkeit, die wahrscheinlich aus Isohexylamin besteht.

Condensirte Harnstoffe.

Als condensirte Harnstoffe bezeichnet H. Schiff (1) eine Reihe von Verbindungen, welche nach der allgemeinen Formel $x\,ꞒH_4N_2Ɵ + y\,Ꞓ_nH_mƟ - y\,H_2Ɵ$ durch Vereinigung mehrerer Molecüle Harnstoff mit Aldehydresten entstehen (2). Die einfacheren Formen erhält man durch Einwirkung der Aldehyde auf den Harnstoff oder auf die alkoholische Lösung desselben; die höher condensirten durch Behandlung der einfacheren Formen mit den Aldehyden. Eine Lösung von Harnstoff in absolutem Alkohol giebt mit Oenanthol farblose Nadeln von *Oenanthyl-Diharnstoff*, $(ꞒƟ)_2(N_4H_6)Ꞓ_7H_{14}$, der sich in Alkohol, nicht in Aether oder Wasser löst und bei 166° schmilzt; durch unmittelbare Einwirkung von Oenanthol auf Harnstoff entsteht *Diönanthyl-Triharnstoff*, $(ꞒƟ)_3(N_6H_8)(Ꞓ_7H_{14})_2$, als pulverige, bei 162° schmelzende Substanz. Durch Erwärmen dieser Verbindungen mit etwas Oenanthol im Wasserbad entstehen *Triönanthyl-Tetraharnstoff*, $(ꞒƟ)_4(N_8H_{10})(Ꞓ_7H_{14})_3$ und *Pentaönanthyl-Hexaharnstoff*, $(ꞒƟ)_6(N_{12}H_{14})(Ꞓ_7H_{14})_5$, als hornartige Massen, welche (nach dem Waschen mit Aether) in Wasser oder Alkohol die Form von coagulirtem Eiweiſs annehmen. — Durch Einwirkung von Benzoylwasserstoff auf Harnstoff entstehen so als undeutlich krystallinische Pulver :

(1) Compt. rend. LXV, 801; Bull. soc. chim. [2] IX, 328; Zeitschr. Chem. 1868, 186; Chem. Centr. 1868, 186. — (2) Jahresber. f. 1861, 509.

Benzoyl-Diharnstoff : $2\,CH_4N_2O + C_7H_6O - H_2O$.
Dibenzoyl-Triharnstoff : $3\,CH_4N_2O + 2\,C_7H_6O - 2\,H_2O$.
Tribenzoyl-Tetraharnstoff : $4\,CH_4N_2O + 3\,C_7H_6O - 3\,H_2O$.

Alle diese Verbindungen zerfallen durch siedendes Wasser in Aldehyde und Harnstoff, durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Zersetzungsproducte des Harnstoffs und in Ammoniak-Derivate der Aldehyde. Den von Berthelot und Péan de Saint-Gilles (1) durch Einwirkung von Cyan auf Aldehyd erhaltenen Körper $C_6H_{10}N_4O_4$ betrachtet Schiff mit der Formel $(C_2O_2)_2(N_4H_8)(C_2H_4)$ als *Aethyliden-Dioxamid*.

Aldehyd-basen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Schiff (2) bildet sich beim längeren Stehen einer Mischung von Aldehyd mit überschüssigem weingeistigem Ammoniak eine gelbbraune Flüssigkeit, welche bei der Destillation neben Ammoniak eine flüchtige, nach zersetztem Coniin riechende, organische Base, C_6H_9N oder C_6H_7N, liefert. Der gereinigte harzartige Rückstand ist ein gelbes Pulver, welches sich in Wasser löst, lösliche Salze sowie ein krystallinisches Platinsalz bildet und der Zusammensetzung $(C_2H_4)_3N_2$ entspricht. In warmem Wasser und namentlich bei Gegenwart von Säuren zersetzt sich dieser Körper leicht nach der Gleichung :

$$C_6H_{12}N_2, 2\,HCl + H_2O = C_6H_{11}NO, HCl + NH_4Cl.$$

Die Base $C_6H_{11}NO$ ist zimmetfarbig, amorph und löslich in Wasser; sie ist ein tertiäres Monamin, welches auch durch Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak bei 50 bis 60° entsteht :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \,.\, OH \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + 2\,C_2H_4O = \left.\begin{matrix} C_2H_4OH \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N + 2\,H_2O.$$

Durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Aldehyd bei 100° bilden sich noch zwei ähnliche Basen,

(1) Jahresber. f. 1863, 326. — (2) Compt. rend. LXV, 320; Bull. soc. chim. [2] VIII, 443; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 329; Zeitschr. Chem. 1867, 655; Chem. Centr. 1868, 184.

Aldehydbasen.

$C_{10}H_{15}NO$ und $C_8H_{13}NO$, von welchen die letztere schon von Heintz und Wislicenus beobachtet wurde. — Acroleïn liefert unter diesen Umständen ein den Aldehydbasen sehr ähnliches Diamin :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_3H_4 \,.\, OH \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right) + 2\, C_3H_4O = \left.\begin{matrix} (C_3H_4 \,.\, OH)_2 \\ C_3H_4 \\ C_3H_4 \end{matrix}\right\} N_2 + 2\, H_2O.$$

Durch Behandlung von Acroleïn oder Oenanthol mit gesättigtem wässerigem farblosem Schwefelammonium entstehen *Acrothialdin*, $C_9H_{13}NS_2$ und *Oenanthothialdin*, $C_{21}H_{43}NS_2$. Das Acrothialdin ist weifs, krystallinisch, weniger flüchtig als Acetothialdin und der basische Character tritt weniger hervor. Das Oenanthothialdin ist dagegen flüssig (0,986 bei 24°), nicht ohne Zersetzung destillirbar und bildet mit Schwefel- und Salzsäure krystallisirbare Salze.

Nach einer vorläufigen Notiz von O. Olshausen (1) bildet sich bei der Darstellung des Cyanätholins aus Chlorcyan und Natriumalkoholat eine krystallinische, in Aether, Alkohol und heifsem Wasser leicht lösliche, nicht unzersetzt flüchtige Base von noch nicht sicher ermittelter Zusammensetzung.

Hexamethylenamin.

Hexamethylenamin (aus dem Product der Einwirkung von Chlor auf Methyläther dargestellt) krystallisirt nach der Bestimmung v. Rosen's, welche Butlerow (2) mittheilt, in glasglänzenden, etwa 0,5 Centim. langen Rhombendodecaëdern, welche die am Granat vorkommenden Verzerrungen zeigen. — Destillirt man eine wässerige Lösung von Hexamethylenamin mit einer Säure, so geht eine Lösung von Dioxymethylen über, aus der sich das letztere wegen seiner Flüchtigkeit nicht im festen Zustande gewinnen läfst. — Mit salpeters. Silber giebt das Hexamethylenamin einen weifsen, beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung sich zersetzenden Niederschlag.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 726; Bull. soc. chim. [2] IX, 317. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 37; Zeitschr. Chem. 1867, 368; Chem. Centr. 1868, 608; Bull. soc. chim. [2] VIII, 268.

Chlorallylamin.

C. Engler (1) untersuchte die Einwirkung des Ammoniaks auf Trichlorhydrin. Er empfiehlt zur Darstellung des Trichlorhydrins nach dem Verfahren von Carius, das Glycerin durch Behandlung mit Halb-Chlorschwefel in Dichlorhydrin und dieses mittelst Fünffach-Chlorphosphor in Trichlorhydrin überzuführen. — *Dimonochlorallylamin*, $C_6H_9Cl_2N = (C_3H_4Cl)_2HN$, bildet sich bei 3- bis 4tägigem Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von 1 Vol. Trichlorhydrin in 7 bis 8 Vol. Alkohol auf 130 bis 140° :

Trichlorhydrin Dimonochlorallylamin

$$2\,C_3H_5Cl_3 + 5\,NH_3 = (C_3H_4Cl)_2HN + 4\,NH_4Cl$$

Der von dem Salmiak abgegossene flüssige Röhreninhalt wird, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt und das in Lösung gehende salzs. Salz mit mäfsig concentrirter Kalilauge zersetzt. Die abgeschiedene Base ist eine schwere, ölartige Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung zwischen 185 und 195° destillirt. Sie ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, riecht ähnlich wie andere flüchtige Basen, mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und löst sich nur wenig in Wasser; Kupfer- und Silbersalze werden indessen durch diese verdünnte Lösung gefällt. Das salzsaure Salz, $(C_3H_4Cl)_2H_2NCl$, ist — wie auch die anderen Salze — zerfliefslich und krystallisirt aus Alkohol oder einer Mischung von Aether und Alkohol in nadelförmigen Krystallen; das leicht zersetzbare krystallinische Platinsalz, $(C_3H_4Cl)_2H_2NCl, PtCl_2$, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in Aether. *Dimonochlorallyläthylamin*, $(C_3H_4Cl)_2(C_2H_5)N$, bildet sich beim Erhitzen von Dimonochlorallylamin mit überschüssigem Jodäthyl auf 100°, und hat, aus der kry-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 77; Zeitschr. Chem. 1867, 22; J. pr. Chem. CII, 190; Ann. ch. phys. [4] XII, 482; Bull. soc. chim. [2] IX, 184.

stallinischen Jodverbindung durch Kali abgeschieden, mit der vorhergehenden Base grofse Aehnlichkeit. Es siedet unter geringer Zersetzung etwas über 200°. Das salzs. Salz, $(C_3H_4Cl)_2(C_2H_5)HNCl$, ist in Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich als das salzs. Dimonochlorallylamin; es krystallisirt ebenfalls in Nadeln und giebt in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag.

Amylamin.

Durch Zersetzung eines Gemenges von cyans. und cyanurs. Amyl mit ätzendem Kali entstehen nach D. Silva (1) zwei stark alkalisch reagirende Schichten, eine untere wässerige und eine obere ölartige. Vermischt man das Gemenge mit überschüssiger Salzsäure, so wird die ölartige Schicht intensiv roth und giebt bei der Rectification Amylalkohol. Die aus der salzs. Lösung durch Kali abgeschiedenen und über Aetzbaryt destillirten Basen bestehen aus Amylamin (Siedep. 95°), Diamylamin (Siedep. 178 bis 180°) und wenig Triamylamin (Siedep. gegen 205°). Das Diamylamin bildet eine farblose, ölartige, stark alkalische Flüssigkeit, die sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löst.

Anilin- und Toluidin-Derivate. Dimethyl- und Trimethylanilin.

Nach Ch. Lauth (2) entsteht bei der Darstellung des Methylanilins auch *Dimethylanilin* neben anderen, erst bei sehr hoher Temperatur übergehenden Producten. Das Dimethylanilin ist flüssig und siedet bei etwa 202°; das salzs. Salz krystallisirt nicht und auch das Platin- oder Golddoppelsalz lassen sich nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten. Mit Jodmethyl bildet sich unter heftiger Einwirkung Trimethylphenylammoniumjodür, $(CH_3)_3(C_6H_5)NJ$, welches aus der wässerigen Lösung durch überschüssiges Aetznatron gefällt wird und aus Alkohol krystallisirt. Die daraus durch Silberoxyd abgeschiedene

(1) Compt. rend. LXIV, 1299; Bull. soc. chim. [2] VIII, 363; Zeitschr. Chem. 1867, 457; J. pr. Chem. CIII, 255; Chem. Centr. 1868, 655. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 448.

Base schmeckt stark und unangenehm bitter, löst sich sehr leicht in Wasser und erstarrt im leeren Raum zu einer zerfliefslichen, stark alkalischen Masse. In der Hitze zerfällt sie in Wasser, Dimethylanilin und verschiedene gasförmige Producte. Die Salze sind, wie auch die Platinverbindung, krystallisirbar; das pikrins. Salz ist nur wenig in Wasser löslich; das chroms. Salz, $2[(\text{G}H_3)_3(\text{G}_6H_5)N]\text{G}r_2\text{O}_7$, krystallisirt in prachtvollen Prismen, die sich in etwa 200 Th. kaltem, leichter in heifsem Wasser lösen.

Azobenzid. P. Alexeyeff (1) überzeugte sich durch weitere Versuche (2), dafs sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzol auch Azoxybenzid, $\text{G}_{12}H_{10}N_2\text{O}$, bildet, welches Werigo (3) nicht beobachtete. Bei überschüssigem Natriumamalgam entsteht Azobenzid, $\text{G}_{12}H_{10}N_2$, welches bei weiterer Einwirkung in Hydroazobenzid, $\text{G}_{12}H_{12}N_2$ (und nicht in Benzidin) übergeht. Dagegen verwandelt sich das Azoxybenzid durch Natriumamalgam nicht (wie Alexeyeff früher angab) in Azobenzid, sondern in Hydroazobenzol, aus welchem durch Untersalpetersäure Azobenzid gewonnen werden kann. Das beste Lösungsmittel für letzteres ist der bis 150° übergehende Theil des amerikanischen Petroleums. Durch eine siedende Lösung von übermangans. Kali wird das Azobenzid nicht verändert; mit Fünffach-Chlorphosphor zersetzt es sich dagegen bei 200° in eine blaue, amorphe, in Essigsäure lösliche Masse.

Triamidoazobenzol. Nach H. Caro und P. Griefs (4) enthält die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Betaphenylendiamin, $\text{G}_6H_4(NH_2)_2$, entstehende, als *Phenylenbraun* bezeichnete Substanz drei verschiedene Basen, von welchen die eine, das *Triamidoazobenzol* (Triamidodiphenylimid), $\text{G}_{12}H_7(NH_2)_3N_2$, die Hauptmasse ausmacht. — Versetzt

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 33. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 525. (3) Jahresber. f. 1865, 520. — (4) Zeitschr. Chem. 1867, 278.

Triamidoazobenzol.

man eine kalte verdünnte und völlig neutrale Lösung von salzs. Betaphenylendiamin nach und nach mit einer gleichfalls neutralen Lösung eines salpetrigs. Salzes, so scheidet sich sofort eine krystallinische dunkelrothe Masse aus. Wird diese hinreichend mit Wasser gewaschen und dann mit concentrirter Salzsäure behandelt, so scheidet sich bald eine theerartige Salzsäureverbindung ab, welche durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, Lösen in Wasser und Fällen mit Ammoniak den Farbstoff als braune krystallinische Masse liefert. Derselbe wird in wässeriger Lösung von der thierischen Faser ohne Anwendung von Beizmitteln aufgenommen und ertheilt derselben eine gelbe oder rothgelbe Farbe, die aber durch längere Einwirkung der Luft oder sofort durch Eintauchen in verdünnte Salzsäure in ein reiches Rothbraun übergeht. Zur Abscheidung des Triamidoazobenzols wird dieses rohe Phenylenbraun wiederholt mit Wasser ausgekocht, wo zwei amorphe, nur in geringer Menge vorhandene Basen fast vollständig ungelöst bleiben, während aus der erkaltenden Lösung das durch Umkrystallisiren aus Wasser und verdünntem Alkohol zu reinigende Triamidoazobenzol anschiefst. Es krystallisirt in warzen- oder lanzenförmigen Blättchen von gelbbrauner Farbe, löst sich nur schwer in heifsem, kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 137° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_{13}N_5$, und die Bildung entspricht, analog wie die der Base des Anilingelbs [des Amidoazobenzols oder Amidodiphenylimids (1)], der Gleichung :

Betaphenylendiamin				Triamidoazobenzol		
$2\,C_6H_8N_2$	+	NHO_2	=	$C_{12}H_{13}N_5$	+	$2\,H_2O$
Anilin				Base des Anilingelbs		
$2\,C_6H_7N$	+	NHO_2	=	$C_{12}H_{11}N_3$	+	$2\,H_2O$.

(1) Jahresber. f. 1865, 417.

Das Triamidoazobenzol ist eine zweisäurige Base. Das salzs. Salz, $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$, 2HCl, scheidet sich in rothbraunen Warzen ab, wenn die etwas verdampfte Lösung der Base in verdünnter Säure mit concentrirter Salzsäure vermischt wird. Das Platinsalz, $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$, 2HCl, 2 $PtCl_2$, ist ein braungelber, kaum krystallinischer Niederschlag. Mit Silbersalzen giebt die alkoholische Lösung des Triamidoazobenzols einen gelben Niederschlag.

Rosanilin.

Schüttelt man, nach H. Schiff (1), die gelbe Lösung von schwefligs. Rosanilin (oder von einem anderen Rosanilinsalz) in wässeriger schwefliger Säure mit einigen Tropfen eines Aldehyds (Bittermandelöl, Oenanthol oder Valeraldehyd) in der Art, daſs das Rosanilinsalz stets im Ueberschuſs bleibt, so färbt sich die Lösung unter Entwickelung von schwefliger Säure Anfangs roth und dann violett, indem sich allmälig krystallinische kupferrothe Schuppen ausscheiden, welche aus den einsäurigen Salzen folgender Basen bestehen (2) :

Benzyliden-Rosanilin	Oenanthyliden-Rosanilin	Valerylen-Rosanilin
$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\C_7H_6\\H\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\C_7H_{14}\\H\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}N_3$.

Salze mit 3 Aeq. Säure bilden diese Basen nicht; das kupferrothe arsens. Oenanthylidenrosanilin hat die Formel $C_{27}H_{31}N_3$, $AsHO_3$; das gelbe Platinsalz ist $C_{27}H_{31}N_3$, 2HCl, 2 $PtCl_2$. Das typische Wasserstoffatom kann durch Aethyl ersetzt werden, indem man Jodäthyl (oder Jod und Phosphor) auf die alkoholische Lösung der Basen einwirken läſst. Die Salze der äthylirten Basen sind unlöslich in Aether, Wasser und verdünnten Säuren, aber leicht und mit violettblauer Farbe löslich in Alkohol.

Ch. Lauth und A. Oppenheim (3) haben einige

(1) Compt. rend. LXIV, 182; Bull. soc. chim. [2] VII, 518; Zeitschr. Chem. 1867, 175. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1865, 420. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 6; Zeitschr. Chem. 1867, 732; Chem. Centr. 1867, 735.

Rosanilin. Versuche über das Verhalten der Chlorwasserstoff-Verbindungen des Terpentinöls gegen Anilin und Rosanilin angestellt. Festes Einfach-Chlorwasserstoff-Camphen, $C_{10}H_{16}$, HCl, wirkt auf Rosanilin nicht ein, selbst wenn man die alkoholische Lösung auf 200° erhitzt. Es löst sich dagegen leicht in Anilin und bildet damit bei 12stündigem Erhitzen auf 150° eine krystallinische Masse, die neben salzs. Anilin Terecamphen enthält, welches letztere bei der Destillation mit den Wasserdämpfen als krystallinischer Körper übergeht. — Festes Zweifach-Chlorwasserstoff-Camphen, $C_{10}H_{16}$, 2HCl, liefert beim Erhitzen mit Rosanilin in alkoholischer Lösung eine bräunliche, nicht rein abzuscheidende Substanz. Die Lösung des Zweifach-Chlorwasserstoff-Camphens in Anilin verwandelt sich dagegen beim Erhitzen auf den Siedepunkt des letzteren ohne Bildung von Nebenproducten in ein Gemenge von salzs. Anilin und Terpilen, welche sich durch Behandlung mit Salzsäure und Wasser leicht trennen lassen. Das in dieser Weise leicht zu erhaltende Terpilen bleibt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether flüssig, während Menthen, $C_{10}H_{18}$, syrupartig wird und das flüssige zweifach-chlorwasserstoffs. Terpilen in die feste Modification (die dann auch bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch bleibt) übergeht.

Um die Bildung der Anilinfarben im Kleinen zu zeigen, schichtet C. D. Braun (1) 5 CC. reine concentrirte Schwefelsäure mit 0,5 bis 1 CC. einer verdünnten Lösung von schwefels. Anilin. Läfst man nun die verdünnte Lösung eines Oxydationsmittels (chlors., salpeters. oder chroms. Kali, unterchlorigs. Natron, Jodsäure, Wasserstoffhyperoxyd u. s. w.) zufliefsen, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Schichten eine characteristische (blaue, carmoisinrothe oder violette) Färbung.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 276.

Auf eine Abhandlung von Jul. Wolff (1) über die Constitution einzelner Anilinfarbstoffe müssen wir verweisen.

Mauvanilin.

Wendet man, nach G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut (2) zur Darstellung des Violanilins ein nicht völlig von Toluidin befreites Anilin an, so bildet sich gleichzeitig neben wenig Rosanilin (3) noch eine andere, als *Mauvanilin* bezeichnete Base, $Є_{19}H_{17}N_3 = (Є_6H_4)_2(Є_7H_6)H_3N_3$. Die Bildung entspricht, ähnlich der des Rosanilins, der Gleichung :

$$\underset{\text{Anilin}}{2\,Є_6H_7N} + \underset{\text{Toluidin}}{Є_7H_9N} - 6\,H = \underset{\text{Mauvanilin}}{Є_{19}H_{17}N_3}.$$

Das Mauvanilin entsteht immer, wenn ein Gemisch von Anilin und Toluidin, in welchem ersteres vorherrscht, mit einem geeigneten Oxydationsmittel behandelt wird; mit reinem Anilin oder Toluidin wird es nicht erhalten. Es findet sich demnach in den Rückständen von der fabrikmäfsigen Darstellung des Rosanilins und bedingt vielleicht den violetten Farbenton, den das Anilinroth des Handels bisweilen zeigt, während in anderen Fällen der mehr oder weniger gelbe Ton der Rosanilinsalze von einem Gehalt an Chrysotoluidin abzuleiten ist. — Das Mauvanilin bildet hellbraune Krystalle, welche den Wassergehalt ($^1/_2$ Mol.) erst oberhalb 130° unter Zersetzung der Base abgeben. Es löst sich in Aether, Benzol und Alkohol, sehr wenig in heifsem, gar nicht in kaltem Wasser. Die Salze (namentlich das essigs. und salzs. Salz) krystallisiren leicht und zeigen einen bronzegrünen Reflex, ähnlich den Rosanilinsalzen. Sie lösen sich etwas in kaltem, leichter in heifsem oder angesäuertem Wasser und färben Seide und Wolle schön malvenroth. — *Triphenylmauvanilin*, $Є_{38}H_{29}N_3 = Є_{19}H_{14}(Є_6H_5)_3N_3$, entsteht bei der Einwirkung von Anilin

(1) J. pr. Chem. CI, 169. — (2) Compt. rend. LXIV, 416; Zeitschr. Chem. 1867, 236. — (3) Jahresber. f. 1866, 453.

auf Mauvanilin als gelblichweifse, nicht in Wasser aber in Aether und Alkohol lösliche Krystallmasse, deren Salze prachtvoll blau färben. *Triäthylmauvanilin* wird wie das entsprechende Rosanilinderivat erhalten; es ist weifs, krystallinisch, in Alkohol und Aether löslich und die Salze färben Wolle und Seide schön blauviolett.

Toluidin.

Toluidin löst sich, nach J. A. Wanklyn (1), in verdünnter Schwefelsäure ohne diese zu neutralisiren. Die Lösung verliert beim Zusatz von Kali die saure Reaction erst dann, wenn die zur völligen Neutralisation der ganzen Säuremenge erforderliche Quantität Kali zugefügt ist.

Mono-, Di- und Tribenzylamin.

H. Limpricht (2) hat die von Cannizzaro (3) entdeckten Amine des Benzylalkohols näher untersucht. Diese Basen bilden sich beim 24stündigen Erhitzen von 1 Vol. Chlorbenzyl (Siedep. 170 bis 190°) und 2 Vol. weingeistigem Ammoniak auf 100°. Ihre Trennung beruht darauf, dafs das salzs. Tribenzylamin am schwersten, salzs. Benzylamin am leichtesten in Weingeist löslich ist; Tri- und Dibenzylamin können durch häufiges Umkrystallisiren der salzs. Salze aus Weingeist oder besser aus Wasser getrennt werden, in welch letzterem Falle salzs. Dibenzylamin in der Siedehitze ziemlich leicht, das salzs. Tribenzylamin kaum löslich ist. Der beim Erhitzen des Chlorbenzyls mit Ammoniak sich bildende Krystallbrei wird, nach dem Abdestilliren des Weingeists und Ammoniaks, mit Wasser vermischt, der Niederschlag in heifsem Weingeist gelöst und die mit Salzsäure versetzte Lösung erkalten gelassen. In der Regel setzen sich Anfangs Säulen oder Nadeln von salzs. Tribenzylamin ab und das Filtrat liefert nach der Concentration zuerst ein Gemenge dieses Salzes mit Blättern von salzs. Dibenzylamin, dann reine Krystalle des

(1) Laborat. I, 3; Zeitschr. Chem. 1867, 352. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 304; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 449; J. pr. Chem. CIV, 97; Chem. Centr. 1868, 772; Bull. soc. chim. [2] VIII, 363. — (3) Jahresber. f. 1865, 430.

Mono-, Di- und Tri-benzylamin.

letzteren und schliefslich das in geringerer Menge vorhandene salzs. Benzylamin. — Das aus der heifsen weingeistigen Lösung des salzs. Salzes durch verdünnte Natronlauge gefällte und aus Weingeist umkrystallisirte *Tribenzylamin,* $(\mathrm{C_7H_7})_3\mathrm{N}$, bildet grofse weifse Blätter oder nadelförmige Krystalle, die sich leicht in Aether und heifsem Weingeist, schwer in kaltem Weingeist, nicht in Wasser lösen. Es schmilzt bei 91°, läfst sich bei kleinen Mengen unverändert destilliren, zerfällt aber bei gröfseren Quantitäten oberhalb 300° in Toluol und verschiedene andere Producte. Salzs. Tribenzylamin zerfällt in einem Strom von trockener Salzsäure bei 250° in Chlorbenzyl und salzs. Dibenzylamin :

$$\underset{\text{Salzs. Tribenzylamin}}{(\mathrm{C_7H_7})_3\mathrm{N, HCl}} + \mathrm{HCl} = \underset{\text{Chlorbenzyl}}{\mathrm{C_7H_7Cl}} + \underset{\text{Salzs. Dibenzylamin}}{(\mathrm{C_7H_7})_2\mathrm{HN, HCl}}.$$

Salpeters. Tribenzylamin, $(\mathrm{C_7H_7})_3\mathrm{N, NHO_3}$, schiefst beim freiwilligen Verdunsten in durchsichtigen, bei 124° schmelzenden Krystallen an. — Bei der Destillation mit Brom und Wasser zerfällt das Tribenzylamin in Bromwasserstoff, Bittermandelöl und bromwasserstoffs. Dibenzylamin :

$$\underset{\text{Tribenzylamin}}{(\mathrm{C_7H_7})_3\mathrm{N}} + \mathrm{Br_2} + \mathrm{H_2O} = \underset{\text{Bittermandelöl}}{\mathrm{C_7H_6O}} + \underset{\text{Bromwasserstoffs. Dibenzylamin}}{(\mathrm{C_7H_7})_2\mathrm{HN, HBr}} + \mathrm{HBr}.$$

Mit Jod und Wasser tritt bei 120° die analoge Zersetzung ein. Trockenes Brom fällt aus der ätherischen Lösung die gelbe amorphe Verbindung $[(\mathrm{C_7H_7})_3\mathrm{N}]_2\mathrm{Br_6}$, welche bei der Destillation mit Wasser in Bittermandelöl, bromwasserstoffs. Dibenzylamin, Bromwasserstoff und freies Brom zerfällt. — Die Lösung des Tribenzylamins in rauchender Schwefelsäure enthält eine Sulfosäure (vielleicht $\mathrm{C_{21}H_{21}NS_3O_9}$), die durch Wasser wie es scheint in zwei Säuren, $\mathrm{C_{14}H_{15}NS_2O_6}$ und $\mathrm{C_7H_8SO_4}$ zerfällt, deren nur undeutlich krystallisirende Barytsalze nicht zu trennen sind. — Beim Erhitzen mit Anilin und Arsensäure geben sie einen prachtvollen amorphen, in Weingeist oder Salzsäure mit intensiv violetter Farbe löslichen Farbstoff. — *Dibenzylamin,* $(\mathrm{C_7H_7})_2\mathrm{HN}$, ist ein farbloses dickflüssiges Liquidum von dem spec.

Mono-, Di- und Tribenzylamin.

Gew. 1,033 bei 14°; es löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, zersetzt sich ebenfalls beim Erhitzen und geht durch Einwirkung von Chlorbenzyl leicht in Tribenzylamin über. Das salzs. Dibenzylamin, $(G_7H_7)_2HN$, HCl, krystallisirt in flachen Prismen oder dünnen Blättern und schmilzt bei 250°; das Platinsalz, $(G_7H_7)_2HN$, HCl, $PtCl_2$, in orangefarbenen, concentrisch vereinigten Nadeln, das bromwasserstoffs. Salz, $(G_7H_7)_2HN$, HBr, in grofsen perlmutterglänzenden Blättern von dem Schmelzp. 266°; das jodwasserstoffs. Salz, $(G_7H_7)_2HN$, HJ, in langen weifsen, bei 224° schmelzenden Prismen; das salpeters. Salz, $(G_7H_7)_2HN$, NHO_3, in schwerer löslichen flachen, bei 186° schmelzenden Prismen oder Nadeln. — *Aethyldibenzylamin*, $(G_7H_7)_2(G_2H_5)N$, entsteht beim Erhitzen von Dibenzylamin mit Jodäthyl und Weingeist auf 110° und ist — aus dem salzs. Salz durch Silberoxyd abgeschieden — ein gelbliches Oel, dessen salzs. Salz in warzenförmigen Krystallen anschiefst. — Durch dieselben Reactionen, durch welche aus dem Tribenzylamin Dibenzylamin entsteht, läfst sich aus dem Dibenzylamin auch das Benzylamin erhalten, nur erfolgt die Zersetzung langsamer und unvollständiger. Mit rauchender Schwefelsäure bildet das Dibenzylamin eine nicht krystallisirende Sulfosäure, deren Barytsalz, $G_{14}H_{18}BaS_2O_6$, in kleinen warzenförmigen, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen anschiefst. — Leitet man Chlorcyan in die weingeistige Lösung des Dibenzylamins, so scheidet sich das salzs. Salz des letzteren ab, während die Mutterlauge *Cyandibenzylamin*, $G_{14}H_{14}(GN)N$, enthält, welches sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst und daraus in blätterigen, bei 53 bis 54° schmelzenden Krystallen anschiefst. — Mit Anilin und Arsensäure erhitzt bildet das Dibenzylamin ebenfalls einen amorphen violetten Farbstoff. — *Benzylamin*, $(G_7H_7)H_2N$, ist ein wasserhelles, am Licht sich nicht färbendes, schwach und eigenthümlich riechendes Liquidum, von dem spec. Gew. 0,990 bei 14° und dem Siedep. 183°. Es löst sich

in jedem Verhältnifs in Wasser, Weingeist und Aether, wird aus der wässerigen Lösung durch concentrirte Natronlauge wieder abgeschieden und verwandelt sich an der Luft rasch in das krystallinische kohlens. Salz. Das salzs. Salz krystallisirt wie das bromwasserstoffs. in leichtlöslichen Blättern; das Platinsalz, $C_7H_9N, HCl, PtCl_2$, ist ein gelber körnig krystallinischer Niederschlag. — Mit rauchender Schwefelsäure bildet das Benzylamin eine Säure, deren in Wasser leicht lösliches Kalksalz, $C_7H_8CaNSO_4$, auf Zusatz von Weingeist in kleinen warzigen Krystallen anschiefst.

Homologe des Chinolins.

C. G. Williams (1) hat im weiteren Verfolg Seiner Untersuchungen (2) über die durch trockene Destillation des Cinchonins entstehenden Basen auch über die höheren Homologen des Chinolins Mittheilungen gemacht. Der hohe Siedepunkt dieser Basen gestattet keine Trennung durch Destillation, sondern nur durch fractionirte Fällung der Platindoppelsalze. Nach der Zerstörung des Pyrrols und anderer Verunreinigungen durch Erwärmen der salzs. Lösung mit wenig Salpetersäure giebt die von der ausgeschiedenen harzigen Masse abfiltrirte Lösung mit Platinchlorid gelbe Niederschläge, die in den ersten Fällungen stets die Basen mit höherem Moleculargewicht enthalten. Es wurde so durch Analyse der Platinsalze die Zusammensetzung der nachstehenden Basen ermittelt:

1.	Dispolin	$C_{11}H_{11}N$.	4.	Isolin	$C_{14}H_{17}N$.
2.	Tetrahirolin	$C_{12}H_{13}N$.	5.	Ettidin	$C_{15}H_{19}N$.
3.	Pentahirolin	$C_{13}H_{15}N$.	6.	Validin	$C_{16}H_{21}N$.

Das Dispolin ist in dem zwischen 282 und 304° siedenden Antheil der Chinolinbasen enthalten und bildet ein schön orangefarbiges Platindoppelsalz, $C_{11}H_{11}N, HCl, PtCl_2$, welches bei der trockenen Destillation wieder eine Base liefert,

(1) Laborat. I, 109; Zeitschr. Chem. 1867, 427; J. p. Chem. CII, 335; Bull. soc. chim. [2] VIII, 364. — (2) Jahresber. f. 1855, 551; f. 1856, 532; f. 1863, 431.

deren Platinsalz denselben Platingehalt wie das des Dispolins zeigt. — Bei der Einwirkung von Natrium auf diese Basen entsteht ein Körper, welcher Seide prachtvoll orangeroth färbt.

Chinolinblau (Cyanin). G. Nadler und V. Merz (1) untersuchten den im Handel unter dem Namen Chinolinblau oder Cyanin vorkommenden, von C. G. Williams (2) entdeckten und von Müller in Basel im Grofsen dargestellten blauen Farbstoff. Derselbe ist ein Amyl-Chinolinderivat von der Formel $\Theta_{28}H_{35}N_2J$, während der gleichnamige, von A. W. Hofmann (3) untersuchte, aus der Fabrik von Ménier in Paris stammende, ein Amyllepidinderivat, $\Theta_{30}H_{39}N_2J$, ist. — Das *Chinolin-Jodcyanin* oder kürzer *Jodcyanin*, $\Theta_{28}H_{35}N_2J$, bildet, je nachdem es durch freiwilliges Verdunsten oder durch Erkalten sehr concentrirter alkoholischer Lösungen umkrystallisirt wird, im Wassergehalt sich unterscheidende cantharidengrüne Prismen und Schuppen, oder messinggelbe bis bronzefarbene krystallinische Körner. Es löst sich kaum in Aether und kaltem Wasser, sehr leicht mit tief dunkelblauer Farbe in heifsem Weingeist und schmilzt unter Wasserverlust bei 100° zu einer bronzefarbenen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. Seine Bildung aus dem Amylchinolinjodid durch Einwirkung von Kali erklärt sich nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Amylchinolinjodid}}{2\,\Theta_9H_7(\Theta_5H_{11})NJ} + KH\Theta = \underset{\text{Chinolinjodcyanin}}{\Theta_{28}H_{35}N_2J} + KJ + H_2\Theta.$$

Mit Salzsäure bildet das Chinolinjodcyanin zwei Verbindungen. Aus der farblosen Lösung in Salzsäure setzen sich beim Verdunsten farblose, im Exsiccator allmälig zu einem gelben Pulver zerfallende Schuppen des Salzes $\Theta_{28}H_{35}N_2J, 2HCl$ ab; bei 100° verliert dasselbe allmälig die Hälfte der Salzsäure, indem das schwer in Wasser

(1) J. pr. Chem. C, 129; Zeitschr. Chem. 1867, 343; Chem. Centr. 1867, 497. — (2) Jahresber. f. 1860, 735. — (3) Jahresber. f. 1862, 351. — Hofmann deutet schon die Existenz des Jodürs $\Theta_{28}H_{35}N_2J$ an.

Chinolinblau (Cyanin).

aber leicht in Weingeist lösliche bronzefarbene Salz $C_{28}H_{35}N_2J$, HCl zurückbleibt. Bei der Behandlung der Jodverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd oder Kali in weingeistiger Lösung entsteht eine zähe, nicht krystallinische Substanz, welche Cyanin, $C_{28}H_{36}N_2O$, neben harzartigen Materien enthält. *Chlorcyanin*, $C_{28}H_{35}N_2Cl$, erhält man durch Vermischen der salzs. Lösung des Cyanins mit Ammoniak oder durch Zersetzung einer essigs. Lösung des (unten erwähnten) Sulfatcyanins mit Chlorbaryum und Sättigen des Filtrats mit Ammoniak, oder auch durch Digestion einer weingeistigen Lösung von Jodcyanin mit Chlorsilber. Es bildet braune Flocken, die sich leicht in heifsem Wasser lösen und daraus in einem zusammenhängenden Kuchen von langen blauen Prismen sich absetzen. Es löst sich auch leicht in Weingeist und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten in cantharidengrün glänzenden Nadeln oder in dunkelgrünen Prismen und Tafeln ab. Lufttrocken enthält es 4 Mol. (14,2 pC.) Wasser. In Säuren löst es sich ohne Färbung und bildet damit ähnliche Verbindungen wie das Jodcyanin. — *Nitratcyanin*, $C_{28}H_{35}N_2$, NO_2, O, erhält man durch Fällung einer weingeistigen, schwach salpeters. Lösung von Jodcyanin mit salpeters. Silber, Uebersättigen des (vom Silberüberschufs durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure befreiten) Filtrats mit Ammoniak und Abdestilliren des Alkohols. Die zurückbleibende krystallinisch erstarrende Harzmasse wird durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Weingeist gereinigt. Es krystallisirt mit 1 Mol. (3,76 pC.) Wasser in bronzefarbenen, lebhaft glänzenden rhombischen Nadeln und Prismen, die sich nur wenig in Aether und kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und Weingeist mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Aus der Lösung des Nitratcyanins in Salzsäure schiefsen beim Verdunsten über Aetzkalk lange durchsichtige Nadeln der Verbindung $C_{28}H_{35}N_3O_3$, 2 HCl, an, welche schon oberhalb 65° unter Verlust von Salzsäure in das blaue Salz $C_{28}H_{35}N_3O_3$, HCl übergeht.

Chinolinblau (Cyanin).

Beim Behandeln von Nitratcyanin mit Schwefelammonium entsteht, neben anderen Producten, eine in Aether mit rother Farbe sich lösende und daraus in lebhaft glänzenden, gelblichrothen, monoklinometrischen Krystallen anschiefsende, schwach basische Verbindung, deren Analyse der Formel $\mathrm{C_{56}H_{68}N_4S_8O_2}$ entspricht. — *Sulfatcyanin*, $(\mathrm{C_{28}H_{35}N_2})_2\mathrm{SO_2}, \mathrm{O_2} + 4\,\mathrm{H_2O}$, bildet sich beim Erhitzen von Jodcyanin mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Jod und schwefliger Säure:

Jodcyanin Sulfatcyanin

$$2\,\mathrm{C_{28}H_{35}N_2J} + 2\,\mathrm{SH_2O_4} = \left.\begin{matrix}(\mathrm{C_{28}H_{35}N_2})_2\\ \mathrm{SO_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{J_2} + \mathrm{SO_2}.$$

Vermischt man die mit Wasser verdünnte farblose saure Lösung mit Ammoniak, so fällt das Sulfatcyanin in voluminösen rothbraunen Flocken nieder, welche sich aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung, wie das Chlorcyanin, als eine dem Blutkuchen ähnliche Masse langer blauer Nadeln absetzen. Aehnlich verhalten sich die Oxalsäure-, Essigsäure- und Borsäure-Verbindung. *Cyaninplatinchlorid*, $\mathrm{C_{28}H_{36}N_2Cl_2}, 2\,\mathrm{PtCl_2}$, bildet sich als gelber wasserhaltiger Niederschlag beim Vermischen der salzs. Lösung einer Cyaninverbindung mit Platinchlorid. — Nadler und Merz betrachten das Cyanin als ein Diamin, welches mit Säuren drei Reihen von Verbindungen bildet; am leichtesten sind die intensiv gefärbten einsäurigen und die farblosen dreisäurigen Formen zu erhalten, letztere verwandeln sich schon bei mäfsigem Erhitzen in die wie es scheint ebenfalls gefärbten zweisäurigen Salze. Selbst Seide zerlegt die farblosen Lösungen der dreisäurigen Salze, indem sie sich, unter Freiwerden von Säure, intensiv blau färbt. Das im Lampenlicht als eben so schönes Lila erscheinende Blau widersteht indessen nicht der Wirkung des Sonnenlichts. Sofern den einsäurigen Salzen das Säureradical durch Ammoniak nicht entzogen werden kann, betrachten Nadler und Merz dieselben als wirkliche Diamine, beispielsweise von den Formeln:

Jodcyanin	Nitratcyanin
$\left.\begin{matrix}(C_9H_7, C_9H_7)^{IV} \\ (C_5H_{11})' \\ (C_5H_{10}J)'\end{matrix}\right\} N_2$	$\left.\begin{matrix}(C_9H_7, C_9H_7)^{IV} \\ (C_5H_{11})' \\ [C_5H_{10}(NO_2)O]'\end{matrix}\right\} N_2.$

Trixylylamin.

Erhitzt man, nach P. Janasch (1), bei etwa 200° siedendes Chlorxylol mit weingeistigem Ammoniak 24 Stunden lang auf 100°, so bildet sich (neben Salmiak und anderen Producten) *Trixylylamin*, $(C_8H_9)_3N$, welches bei der Behandlung des in Wasser unlöslichen Theils mit Salzsäure und dann mit Aether als salzs. Salz ungelöst bleibt. Das durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist von den wahrscheinlich vorhandenen, leichter löslichen Salzen des Mono- und Dixylylamins getrennte *salzs. Trixylylamin*, $(C_8H_9)_3N$, HCl, bildet sehr kleine glänzende, häufig concentrisch vereinigte Nadeln, die bei 203 bis 204° schmelzen und sich weniger in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, nicht in Wasser und Aether lösen. Das aus dem salzs. Salz durch verdünnte Natronlauge abgeschiedene Trixylylamin ist ein schweres, dickflüssiges, eigenthümlich riechendes Oel, das bei — 15° nicht fest wird und sich beim Kochen mit Wasser nicht verflüchtigt. Das in kaltem Weingeist schwer lösliche salpeters. Salz krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln und schmilzt bei 122°.

Pyrrol.

M. Goldschmidt (2) erhitzt zur Darstellung von Pyrrol schleims. Ammoniak mit Glycerin in einer Retorte auf 180 bis 200°, wo die Spaltung des Ammoniaksalzes in Pyrrol und kohlens. Ammoniak regelmäfsiger als bei der Destillation für sich verläuft. Silberoxyd wird von Pyrrol reducirt, unter Bildung einer sublimirbaren, leicht löslichen Säure, welche mit Silber und Blei schwer lösliche Verbindungen bildet.

Nicotin.

Zur Darstellung des Nicotins verdampft R. Přibram (3)

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 303; Zeitschr. Chem. 1867, 448; J. pr. Chem. CII, 189; Bull. soc. chim. [2] IX, 239. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 280. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 185; Zeitschr. Chem. 1867, 381; Bull. soc. chim. [2] VIII, 276.

Nicotin. den Auszug des Tabaks mittelst heifser verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas gepulverter Holzkohle zur Trockne. Der zerriebene Rückstand wird nun mit 90procentigem Alkohol warm digerirt, der Alkohol von dem Filtrat abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und die von abgeschiedenem Harz getrennte wässerige Lösung mit überschüssigem Kali destillirt. Zur Trennung des übergegangenen Nicotins vom Ammoniak verdampft man das mit Schwefelsäure gesättigte Destillat zur Trockne und digerirt die Salzmasse mit absolutem Alkohol. Nach dem Verjagen des Alkohols wird das schwefels. Nicotin mit Kali und Aether geschüttelt, der die Base aufnimmt.

C. Huber (1) theilt vorläufig mit, dafs aus Nicotin durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure eine Amidosäure von der Formel $C_6H_5NO_2$ und aus dieser letzteren durch Destillation mit Kalk eine ölartige, in Wasser lösliche Base C_5H_5N entstehe.

Caffeïn. O. Schultzen (2) hat über die Zersetzungsproducte des Caffeïns einige Angaben gemacht. Das von Strecker (3) durch Kochen von Caffeïn mit Barytwasser erhaltene Caffeïdin, $C_7H_{12}N_4O$, wird durch feuchtes Silberoxyd schon in der Kälte oxydirt, während Caffeïn auch beim Kochen nicht dadurch verändert wird. Stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösungen des Caffeïdins geben mit Phosphorwolframsäure einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen auflöst und beim Erkalten in schönen granatrothen Würfeln auskrystallisirt. — Kocht man Caffeïn einige Stunden mit Barytwasser, so enthält die Lösung, nach Entfernung des Barytüberschusses durch Kohlensäure, Caffeïdin, Ameisensäure und einen anderen leicht zersetzbaren Körper, neben viel unverändertem Caffeïn. Nach mehrtägigem Kochen entstehen durch Phosphorwolfram-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 271; Bull. soc. chim. [2] VIII, 448. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 614; Chem. Centr. 1868, 497; Bull. soc. chim. [2] IX, 239. — (3) Jahresber. f. 1861, 528.

Caffeïn.

säure statt der granatrothen Würfel der Caffeïdinverbindung grofse farblose Krystalle der Wolframverbindung eines anderen Körpers. Diesen letzteren erhält man durch 60-stündiges Kochen von Caffeïn mit überschüssigem concentrirtem Barytwasser, bis kein Ammoniak mehr entweicht, Verdunsten der mit Kohlensäure behandelten Lösung zum Syrup, Vermischen mit absolutem Alkohol (wodurch ameisens. Baryt gefällt wird) und nochmaliges Verdampfen des (durch etwas Schwefelsäure von Baryt befreiten) Filtrats. Der aus dem syrupartigen Rückstand anschiefsende, aus heifsem Weingeist umkrystallisirte Körper hat die Formel $C_3H_7NO_2$ und ist mit dem Alanin isomer. Er bildet grofse, an der Luft zerfliefsliche neutrale Krystalle; die Salzsäureverbindung, $C_3H_7NO_2, HCl$, reagirt sauer, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in langen farblosen Nadeln; die Schwefelsäure-Verbindung, $2\,C_3H_7NO_2, SH_2O_4$, ist fast unlöslich in Weingeist und krystallisirt schwierig in luftbeständigen Rhomboëdern. Beim Behandeln der heifsen wässerigen Lösung des Körpers, $C_3H_7NO_2$, mit salpetriger Säure entsteht eine syrupartige, in Aether lösliche Nitroverbindung, deren Kalksalz, $2\,C_3H_5Ca(NO)O_2 + H_2O$, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich ist und in langen dicken Nadeln krystallisirt. Das Caffeïn zerfällt demnach mit Barytwasser nach der Gleichung:

Caffeïn		Neuer Körper	Ameisensäure	Methylamin		
$C_8H_{10}N_4O_2$	$+ 6\,H_2O =$	$C_3H_7NO_2$	$+ CH_2O_2$	$+ 2\,CH_3H_2N$	$+ NH_3$	$+ 2\,CO_2$.

Zur Gewinnung von Caffeïdin kocht man Caffeïn 5 bis 6 Stunden lang mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge, entfernt das Kali mit alkoholischer Schwefelsäure und sättigt nach dem Verjagen des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure, wo bei geeigneter Concentration schwefels. Caffeïdin in grofsen Prismen anschiefst. — Mit Brom bildet das Caffeïn einen ziegelrothen Brei, der sich bei weiterem Bromzusatz in der gebildeten Bromwasserstoffsäure auflöst. Ammoniak giebt dann in der vom Säureüberschufs befreiten

Lösung einen flockigen Niederschlag von *Monobromcaffeïn*, $C_8H_9BrN_4O_2$, während ein noch näher zu untersuchender krystallisirbarer Körper in Lösung bleibt. *Nitrocaffeïn*, $C_8H_9(NO_2)N_4O_2$, bildet sich, neben einer harzartigen Substanz, beim Verdampfen von Caffeïn mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure und krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben Blättchen. Bei längerer Behandlung des Caffeïns mit Salpetersäure entsteht ein anderer, noch nicht weiter untersuchter, krystallisirbarer Körper.

Chinin. F. Sestini (1) bestimmte die Löslichkeit des wasserfreien Chinins und des Chininhydrats (mit 3 Mol. Wasser) in Wasser. Es erfordert darnach zur Lösung :

	CC. Wasser	
	bei 20°	bei 100°
1 Grm. wasserfreies Chinin	1667	1428
1 Grm. Chininhydrat	902,5	778,4.

Obwohl das Chinin in nicht sehr concentrirten Lösungen von Kali oder Natron etwas löslich ist, so wird seine Löslichkeit in Wasser durch Alkalien (namentlich durch Natron) verringert, weshalb es sich empfiehlt, die Base bei der Darstellung durch Natron abzuscheiden. Zur Bestimmung des Chinins verdampft Sestini das in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöste Chininsalz mit kohlens. Natron zur Trockne, wascht den Rückstand mit Wasser aus und wiegt die zurückbleibende bei 100° getrocknete Base. Die Menge des in dem Waschwasser gelösten Chinins erfährt man durch Behandlung des Verdampfungsrückstandes mit Alkohol, nochmaliges Verdampfen des Filtrats in einer Platinschale und Glühen des vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Rückstandes. — Ein arsens. Salz des Chinins von der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2, AsH_3O_4 + 2 H_2O$, krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung von 32,4 Th. Arsensäure und 14,2 Th. Chinin, nach Entfernung der ersten, basisches

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 359; Zeitschr. Chem. 1868, 479.

Salz enthaltenden Krystallisation in dünnen, sauer reagirenden Prismen.

Narcotin.

A. Matthiessen und G. C. Foster (1) haben in einer Fortsetzung Ihrer Untersuchungen über die Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte (2) folgende Angaben gemacht. Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, geht beim Erhitzen mit concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlor- oder Jodmethyl in eine neue Säure, die *Methylnoropiansäure*, $C_9H_8O_5$, über, welche zwischen der normalen Opiansäure und der Opiansäure (Dimethylnoropiansäure) steht :

Normale Opiansäure	Methylnoropiansäure	Opiansäure (Dimethylnoropiansäure)
$C_8H_6O_5$	$C_9H_8O_5$	$C_{10}H_{10}O_5$.

Die neue, als einbasisch zu betrachtende Säure löst sich in kaltem, leichter in heifsem Wasser und krystallisirt daraus mit $2^1/_2$ Mol. Wasser. Sie giebt wie die Hypogallussäure mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, die aber durch Ammoniak nicht blutroth, sondern hellroth wird. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure entsteht mit 1 Mol. Wasser krystallisirende *Nitromethylnoropiansäure*, $C_9H_7(NO_2)O_5$. — Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, zerfällt mit concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure bei 100° in Chlor- oder Jodmethyl und in Methylnormeconsäure, $C_9H_8O_4$, die zwischen dem Meconin und dem normalen Meconin steht :

Meconin	Methylnormeconsäure (Methylnormeconin)	Normales Meconin
$C_{10}H_{10}O_4$	$C_9H_8O_4$	$C_8H_6O_4$.

Die ebenfalls einbasische Methylnormeconsäure krystallisirt nach V. v. Lang's Bestimmung (3) in monoklinometrischen Prismen mit dem Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b (Orthodiagonale) = 2,7864 : 1, und dem schiefen Axenwinkel = 52°4'. Es ist $\infty P : \infty P = 130°4'$; $\infty P : 0P$

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 39; Chem. Soc. J. [2] VI, 357; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 332; J. pr. Chem. CLV, 277; Chem. Centr. 1868, 379. — (2) Jahresber. f. 1861, 539; f. 1863, 445. — (3) Chem. Soc. J. [2] VI, 365.

Narcotin. = 101°40′. Die Krystalle sind nach der Endfläche spaltbar. Die Säure löst sich leicht in heifsem Wasser und Alkohol, weniger in Aether, reducirt Silbersalze in der Kälte und verhält sich gegen Eisenchlorid genau wie die Methylnoropiansäure. — Hemipinsäure, $G_{10}H_{10}\Theta_6$, geht, nach der früheren Mittheilung, bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in Hypogallusäure, $G_7H_8\Theta_4$, über; bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure entsteht dagegen nach der Gleichung $G_{10}H_{10}\Theta_6 + HCl = G\Theta_2 + GH_3Cl + G_8H_8\Theta_4$ die als *Methylhypogallussäure* bezeichnete Säure $G_8H_8\Theta_4$, welche bei längerer Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure ebenfalls in Hypogallussäure übergeht. Durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt sie sich in *Dinitromethylhypogallussäure*, $G_8H_6(N\Theta_2)_2\Theta_4$, welche mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Diese Krystalle sind nach V. v. Lang's Bestimmung monoklinometrische Prismen mit untergeordneten Pyramidenflächen und vollkommener Spaltbarkeit nach ∞P. Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,0122 : 1 : 0,7156; der schiefe Axenwinkel = 76°; Neigung von ∞P . ∞P = 88°58′; von ∞P : 0P = 99°56′. Die Hemipinsäure krystallisirt in verschiedenen Formen mit 1/2, 1 oder 2 1/2 Mol. Wasser (1). — Erhitzt man Narcotin 6 bis 8 Tage lang mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 100°, so entsteht eine neue Base, das *Methylnornarcotin*, $G_{20}H_{19}N\Theta_7$:

(1) V. v. Lang (a. a. O.) hat zwei dieser Hydrate krystallographisch untersucht. $2\,G_{10}H_{10}\Theta_6 + H_2\Theta$ bildet monoklinometrische Krystalle von der Combination ∞P∞ . 0P . P∞ . ± 1/2P, mit dem Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 2,5210 : 1 : 2,9597 und dem schiefen Axenwinkel = 87°20′. Es ist ∞P∞ : 0P = 102°30′; P∞ : 0P = 131°58′; + 1/2P : − 1/2P im basischen Hauptschnitt = 100°40′. Die Krystalle sind nach 0P spaltbar. — Die Krystalle des Hydrates $G_{10}H_{10}\Theta_6 + H_2\Theta$ sind ebenfalls monoklinometrische Prismen mit dem Axenverhältnifs a : b : c = 0,5407 : 1 : 1,2620 und dem schiefen Axenwinkel = 82°18′. Beobachtet wurden die Flächen 0P . ∞P . (∞P∞) . (P∞) . 3/5P . 3/7P, mit der Neigung von ∞P : (∞P∞) = 118°11′; (P∞) : (∞P∞) = 141°20′; ∞P : 0P = 83°13′ u. a.

Narcotin.

Narcotin		Methylnornarcotin		Chlormethyl
$C_{22}H_{23}NO_7$ + 2 HCl	=	$C_{20}H_{19}NO_7$	+	2 CH_3Cl.

Das Methylnornarcotin ist ein fast weißes amorphes, nicht in Aether oder Wasser und nur wenig in Alkohol lösliches Pulver. Es löst sich leicht in kohlens. Natron und kann auf diese Art von dem Narcotin getrennt werden. Die Salze sind nicht krystallisirbar. — Zwei weitere von dem Narcotin sich ableitende Basen sind das Dimethylnarcotin $C_{21}H_{21}NO_7$ und das Nornarcotin $C_{19}H_{17}NO_7$; ersteres entsteht aus Narcotin bei kürzerer Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, letzteres bei der Behandlung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, unter Austreten von Chlor- oder Jodmethyl. Es existiren demnach vier Narcotine :

Gewöhnl. Narcotin (Trimethylnarcotin)	Dimethylnarcotin	Methylnarcotin	Nornarcotin
$C_{22}H_{23}NO_7$	$C_{21}H_{21}NO_7$	$C_{20}H_{19}NO_7$	$C_{19}H_{17}NO_7$.

Pseudomorphin.

Die von Pelletier (1) als Pseudomorphin bezeichnete Opiumbase läßt sich nach O. Hesse (2) bei der Darstellung des Morphins nach dem Verfahren von Gregory in folgender Weise abscheiden. Vermischt man das gereinigte Gemenge von salzs. Morphin, Codeïn u. s. w. in alkoholischer Lösung mit einem kleinen Ueberschuß von Ammoniak, so wird nur das Morphin gefällt und das schwach mit Salzsäure übersättigte, vom Alkohol befreite und durch Thierkohle etwas entfärbte Filtrat giebt jetzt beim Neutralisiren mit verdünntem Ammoniak einen voluminösen, vorzugsweise aus Pseudomorphin bestehenden Niederschlag. Wird derselbe, nach dem Auswaschen mit Wasser, in Essigsäure gelöst und die filtrirte Lösung nur mit so viel verdünntem Ammoniak versetzt, daß die über-

(1) Berzelius' Jahresber. XVI, 276. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 87; Zeitschr. Chem. 1867, 177; J. pr.Chem. CI, 494; Chem. Centr. 1867, 365; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 236; Bull. soc. chim. [2] VIII, 366.

Pseudomorphin.

stehende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier eben schwach röthet, so fällt nur das Pseudomorphin nieder, welches durch Binden an Salzsäure und Zersetzung des umkrystallisirten Salzes in heifser wässeriger Lösung mit Ammoniak rein erhalten wird. Es bildet dann einen fein krystallinischen, weifsen, seideglänzenden, zu einer matten weifsen Masse eintrocknenden Niederschlag; aus kalter Lösung abgeschieden ist derselbe gelatinös und nach längerem Trocknen durchscheinend, hornartig. Das Pseudomorphin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verdünnter Schwefelsäure und kohlens. Natron, aber leicht löslich in ätzenden Alkalien und Kalkmilch. Wässeriges Ammoniak löst nur wenig, weingeistiges Ammoniak löst dagegen die frisch gefällte Base sehr leicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist olivengrün, die in Salpetersäure intensiv orangeroth, später gelb, die in Eisenchlorid blau. Es ist, wie auch die Salze, geschmacklos. Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Base entspricht der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$; lufttrocken scheint sie 1 Mol. Wasser (5,6 pC.) zu enthalten. Hesse vermuthet, sie sei mit Schützenberger's Oxymorphin (1) identisch. *Salzsaures Pseudomorphin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, HCl + H_2O, ist ein weifses krystallinisches Pulver, unlöslich in Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, löslich in 70 Th. Wasser von 20°; die geschmacklose Lösung reagirt stark sauer; *salzs. Pseudomorphin-Platinchlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, HCl, PtCl_2, ist ein gelber amorpher Niederschlag; *schwefels. Pseudomorphin*, $2\,\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, SH_2O_4 + $6\,\text{H}_2\text{O}$, fällt beim Vermischen des salzs. Salzes mit der äquivalenten Menge von schwefels. Natron in heifser verdünnter, mit etwas Schwefelsäure angesäuerter Lösung in kleinen weifsen, dem Gyps sehr ähnlichen Blättchen heraus. Es löst sich kaum in verdünnter Schwefelsäure, schwer in

(1) Jahresber. f. 1865, 447.

verdünnter heifser Salzsäure, in etwa 422 Th. Wasser von 20°, nicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung röthet Lackmus. *Oxals. Pseudomorphin*, $2 C_{17}H_{19}NO_4, C_2H_2O_4 + 6 H_2O$, ist ein weifser, aus weifsen Prismen bestehender Niederschlag, der sich bei 20° in 1940 Th. und auch nur schwer in heifsem Wasser löst. Das weins. Salz bildet schwer lösliche Prismen, das salpeters. glänzende Blättchen, das chroms. einen gelben krystallinischen Niederschlag, das jodwasserstoffs. blafsgelbe Prismen, das Golddoppelsalz einen gelben amorphen Niederschlag, das Quecksilberchlorid-Doppelsalz einen aus farblosen Prismen bestehenden Niederschlag.

Cryptopin.

T. und H. Smith (1) haben in dem Opium eine neue, mit dem Namen *Cryptopin* bezeichnete Base aufgefunden. Sie ist in sehr geringer Menge (etwa 10,000 Pfd. Opium lieferten nur 5 Unzen des salzs. Salzes) in der weingeistigen Waschflüssigkeit des rohen Morphins enthalten. Zur Abscheidung der Base wird die genannte Flüssigkeit nahezu mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Verjagen des Alkohols der in heifsem Wasser aufgenommene Rückstand mit überschüssiger Kalkmilch gefällt. Der das Cryptopin neben vielen anderen Substanzen enthaltende Niederschlag wird mit heifsem Weingeist erschöpft, der Weingeist von dem Auszug abdestillirt und die in dem wässerigen Rückstand sich abscheidende pechartige (hauptsächlich Thebaïn enthaltende) Substanz wiederholt mit Weingeist ausgekocht. Die Lösung erstarrt nach einigen Tagen zu einer weichen Krystallmasse von Thebaïn. Dieses wird abgeprefst, in möglichst wenig (so dafs die Flüssigkeit nicht sauer wird) sehr verdünnter Salzsäure gelöst und wiederholt zur Krystallisation verdampft, wo zuerst salzs. Thebaïn und dann aus den letzten

(1) Pharm. J. Trans. [2] VIII, 595, 716; im Ausz. Chem. News XV, 306; Bull. soc. chim. [2] VIII, 132; J. pharm. [5] VII, 345; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 579.

Cryptopin. Mutterlaugen bei längerem Stehen salzs. Cryptopin (oder eine Doppelverbindung von salzs. Thebaïn und -Cryptopin) anschiefst. Zur völligen Trennung beider Basen wird die letzte Krystallisation noch einmal aus möglichst wenig heifsem Wasser umkrystallisirt und die anschiefsende weiche blumenkohlähnliche Masse nach dem Trocknen mit 5 Th. Weingeist ausgekocht. Der weingeistige Auszug liefert nun zuerst mehrere harte Krystallisationen von salzs. Thebaïn, und schliefslich in der letzten Mutterlauge weiche, leicht durch Kohle zu entfärbende Krystallmassen von salzs. Cryptopin. Das aus dem salzs. Salz durch Ammoniak abgeschiedene, durch Waschen mit Aether oder Weingeist von Thebaïn befreite Cryptopin hat nach der Analyse von Cook die Formel $C_{23}H_{25}NO_5$. Es krystallisirt aus siedendem Weingeist (bei gewöhnlicher Temperatur sind etwa 1265 Th. Weingeist zur Lösung erforderlich) in mikroscopischen sechsseitigen Prismen oder Tafeln. Es schmilzt bei etwa 105°, erstarrt wieder bei 171°, löst sich kaum in Wasser, Aether, Terpentinöl und Benzol, wohl aber in Chloroform und bildet mit Säuren neutrale und saure Salze, welche Anfangs bitter, dann pfeffermünzartig kühlend schmecken. Das salzs. Salz ist durch die Neigung ausgezeichnet, unter gewissen Umständen sich gallertartig abzuscheiden. Löst man dasselbe in 10 bis 20 Th. heifsen Wassers, so bildet sich beim Erkalten eine krystallinische Masse; in 30 Th. Wasser gelöst eine dem Leim ähnliche, aber etwas weniger durchsichtige Gallerte, die beim raschen Verdampfen zu einer hornartigen Masse eintrocknet, bei 40° verdunstet, aber strahlige Krystallanhäufungen bildet, die beim Trocknen stark einschrumpfen und eine fast pergamentartige Form annehmen. Mit concentrirter Schwefelsäure erzeugt Cryptopin eine blaue Färbung, die bei Zusatz von etwas Salpeter orangegelb wird; das etwas schwächere Blau, welches mit Papaverin entsteht, geht durch Salpeterzusatz in Grün über. Da sich Thebaïn in Schwefelsäure mit blutrother Farbe löst, so

Cryptopin.

zeigt das Blau des Cryptopins bei einem Thebaïngehalt einen Stich in's Violette. Vom Pseudomorphin, welches sich mit Schwefelsäure braun und mit Eisenchlorid blau färbt, unterscheidet sich das Cryptopin durch seine Löslichkeit in ätzendem Kali und dadurch, dafs es mit Eisenchlorid keine Farbenänderung giebt. Von den Salzen des Cryptopins analysirte Cook das neutrale salzs. Salz, $C_{23}H_{25}NO_5$, HCl + $5H_2O$; das zweifach-salzsaure Salz, $C_{23}H_{25}NO_5$, 2HCl + $6H_2O$, und das Platindoppelsalz, $C_{23}H_{25}NO_5$, HCl, $PtCl_2$.

W. Baxt (1) fand bei Versuchen über die physiologische Wirkung einiger Opiumbasen, dafs Thebaïn bei Fröschen, Kaninchen und Meerschweinchen (in der Gabe von 1 bis 7 Milligrm.) nach 15 bis 25 Minuten tetanische Krämpfe analog wie Strychnin verursacht. Papaverin hat eine vorzugsweise schlafmachende, Porphyroxin in kleiner Dose (1 bis 1½ Milligrm.) eine vorherrschend narkotische, in gröfserer Dose eine Wirkung, die zwischen der des Thebaïns und des Porphyroxins liegt.

Strychnin und Brucin.

S. M. Jörgensen (2) untersuchte die Superjodide verschiedener organischer Basen, namentlich des Strychnins und Brucins. Das auch schon von Tilden (3) analysirte *Strychnintrijodür*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, HJ, J_2, scheidet sich beim Vermischen von salpeters. Strychnin mit nicht zu viel einer Lösung von Jod in Jodkalium in rothbraunen krystallinischen Flocken oder bei grofser Verdünnung in goldgelben Prismen ab. Aus Alkohol krystallisirt es in langen dunkelbraunen Nadeln mit bläulichem Metallglanz, ähnlich dem übermangans. Kali. Die Krystalle erscheinen im polarisirten Licht, wenn die Längsaxe der Polarisationsebene parallel ist, tief braun, fast schwarz, bei verticaler Lage dagegen

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 189. — (2) Ann. ch. phys. [4] XI, 114; Zeitschr. Chem. 1867, 619; Chem. Centr. 1867, 657. — (3) Jahresber. f. 1865, 454.

Strychnin und Brucin.

hellgelb, fast farblos. Sie lösen sich in etwa 14000 Th. Wasser von 15°, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, wenig in Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff oder Aether. Beim mehrstündigen Erhitzen mit Wasser entweichen nahezu 2 At. Jod, mit salpeters. Silber gelinde erwärmt fällt alles Jod als Jodsilber und jods. Silber nieder. In heifser concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst sich die Verbindung unter Freiwerden von Jod mit carmoisinrother oder blutrother Farbe; concentrirte Salzsäure scheint keine Zersetzung zu bewirken. Wässeriges Ammoniak scheidet Strychnin ab und mit Cyankalium entfärbt sich die alkoholische Lösung, indem nach einiger Zeit strahlig vereinigte Nadeln herauskrystallisiren. — *Strychnin-Quecksilberjodid*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, HJ + HgJ_2, entsteht beim Schütteln der heifsen alkoholischen Lösung des Trijodürs mit Quecksilber. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus in hellgelben glänzenden Tafeln. Beim Erhitzen der Lösung des Trijodürs mit Zink oder Magnesium bilden sich ebenfalls krystallinische Doppelsalze. — *Methylstrychnintrijodür*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, CH_3, J_3, krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung von gleichen Molecülen Methylstrychninjodür und Jod in langen braungelben Nadeln, die im polarisirten Licht blafsgelb oder purpurroth erscheinen. — *Aethylstrychnintrijodür*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, C_2H_5, J_3, ist ein braungelber Niederschlag, der aus Alkohol in langen vierseitigen Nadeln anschiefst, die sich im polarisirten Licht ähnlich wie die vorige Verbindung verhalten. Dasselbe gilt für das *Amylstrychnintrijodür*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, C_5H_{11}, J_3. Aus der Lösung dieses letzteren in Jodtinctur krystallisirt *Amylstrychninpentajodür*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, C_5H_{11}, J_5, in fast schwarzen Nadeln, die unter dem Mikroscop im auffallenden Licht den Glanz des polirten Stahls zeigen. Im polarisirten Licht sind sie bei paralleler Lage der Axe mit der Polarisationsebene undurchsichtig, bei senkrechter dunkel purpurviolett.

Strychnin und Brucin.

— *Brucintrijodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, HJ, J_2, entsteht beim Vermischen von schwefels. Brucin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium als braunrother Niederschlag, der aus Alkohol in langen braunvioletten Nadeln krystallisirt. Im polarisirten Licht erscheinen dieselben bei paralleler Lage hellgelb, bei verticaler purpurbraun mit blauer Nuance. — *Methylbrucintrijodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, CH_3, J_3, wird wie die entsprechende Strychninverbindung erhalten und krystallisirt in braunrothen, zu Rosetten gruppirten Blättern, die im durchfallenden Licht gelbroth, im auffallenden dunkelblau und auf das polarisirte Licht ohne Wirkung sind. — *Methylbrucinpentajodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, CH_3, J_5, scheidet sich aus der Lösung der vorigen Verbindung in Jodtinctur in fast schwarzen, das Licht blau reflectirenden Prismen ab, die im polarisirten Licht bei paralleler Axenstellung undurchsichtig schwarz, bei verticaler mehr oder weniger dunkelroth sind. — *Aethylbrucintrijodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, C_2H_5, J_3, setzt sich aus Alkohol in halbkugeligen Gruppen von rothgelben goldglänzenden Krystallen ab, die in Masse dem reducirten Kupfer ähnlich sehen. — *Aethylbrucinpentajodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, C_2H_5, J_5, wird wie die Methylverbindung erhalten und krystallisirt in vierseitigen, tief metallisch grünen Nadeln, die im polarisirten Licht bei paralleler Axenstellung undurchsichtig, bei verticaler purpurroth sind. — *Amylbrucintrijodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, C_5H_{11}, J_3, krystallisirt in sehr dünnen, gelbrothen, seideartig glänzenden Nadeln, die im polarisirten Licht bei paralleler Axenstellung braun, bei verticaler gelb erscheinen. — *Amylbrucinpentajodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, C_5H_{11}, J_5, krystallisirt in langen, bläulichgrünen, metallisch glänzenden rhombischen Nadeln, die wegen vollkommener Undurchsichtigkeit im polarisirten Licht sich nicht untersuchen lassen. — *Allylbrucintrijodür*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, C_3H_5, J_3, wird wie die Aethylverbindung erhalten und schiefst in braunen, sternförmig gruppirten Krystallen an, deren Farbe im polarisirten Licht je nach der Stellung gelb oder roth ist. — *Allylbrucinpentajodür*,

$C_{23}H_{26}N_2O_4$, C_3H_5, J_5, krystallisirt in prachtvollen langen vierseitigen Nadeln, von dem Glanz und der Farbe der Flügeldecken der Canthariden. Die Krystalle sind meist undurchsichtig; die dünneren erscheinen im polarisirten Licht bei paralleler Axenstellung tief violettroth, bei verticaler undurchsichtig.

Physostigmin.

Zur Darstellung des Physostigmins empfiehlt O. Hesse (1), das mit einem Ueberschufs von zweifach-kohlens. Natron vermischte frisch bereitete Extract der Calabarbohne mit Aether zu schütteln, die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln und der sauren, durch ein angefeuchtetes Filtrum gegossenen Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssigem zweifach-kohlens. Natron die Base nochmals mit Aether zu entziehen. Das reine (in Essigsäure sich klar und farblos lösende) Physostigmin bleibt beim Verdunsten des Aethers als farbloser, im Exsiccator zu einer spröden, bei 40° weichen und bei 45° flüssigen Masse austrocknender Körper zurück. Beim längeren Erhitzen auf 100°, rascher im feuchten Zustande wird es unter Bildung eines in Säuren mit rother Farbe löslichen Körpers zersetzt. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger leicht in kaltem Wasser, reagirt stark basisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Mit kohlensäurehaltigem Wasser giebt es eine geschmacklose, basisch reagirende Lösung. Beim Erwärmen trübt sich diese Lösung unter Abscheidung farbloser Oeltropfen, beim längeren Erhitzen färbt sie sich roth und hinterläfst dann eine amorphe kirschrothe, theilweise noch unverändertes Physostigmin enthaltende Masse. Die Salze sind wie die Base selbst geschmacklos. Die Anfangs farblose Lösung in verdünnten Säuren wird in kurzer Zeit roth und läfst sich dann, wenn die Zersetzung

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 82; Zeitschr. Chem. 1867, 137; J. pr. Chem. CI, 505; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 222; Chem. Centr. 1867, 362; Bull. soc. chim. [2] VIII, 446.

Physostigmin.

nur unbedeutend ist, durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligs. Natron sowie durch Thierkohle entfärben. Die farblose concentrirte Lösung in Essigsäure wird durch zweifach-kohlens. Natron milchig getrübt, indem die Base in farblosen Oeltropfen sich abscheidet, die sich erst nach einigen Stunden, wenn die Fällung aber mit Ammoniak oder einfach-kohlens. Alkali geschah, fast augenblicklich durch Oxydation roth färben. Schüttelt man eine solche veränderte Lösung mit Aether, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure je nach der mehr oder weniger vorgeschrittenen Zersetzung blau oder roth. Chlorkalk färbt die Lösung Anfangs roth, unter Zerstörung der Farbe bei weiterem Zusatz. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist gelb, die in concentrirter Schwefelsäure zuerst gelb, dann olivengrün. Die Zusammensetzung des Physostigmins entspricht der Formel $Є_{15}H_{21}N_3Θ_2$; die des weifsen, in Physostigminsalzen durch Kaliumquecksilberjodid entstehenden, leicht schmelzbaren Niederschlags der Formel $Є_{15}H_{21}N_3Θ_2, HJ + 2HgJ$. Das Physostigmin bewirkt in neutralem Eisenchlorid die Abscheidung von Eisenoxyd; es giebt mit jodhaltigem Jodkalium einen kermesfarbenen Niederschlag und wird auch durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid und Goldchlorid, aber nicht durch Platinchlorid gefällt.

M. Vintschgau (1) hat durch Versuche über die Wirkung des Physostigmins nachgewiesen, dafs diese Base bei vielen Amphibien heftige tetanische Krämpfe erzeugt.

Hyoscyamin.

E. Rennard (2) fand bei verschiedenen Versuchen über die Darstellung des Hyoscyamins das nachstehende Verfahren als das geeignetste, obwohl dasselbe ebenfalls nur eine sehr geringe Ausbeute giebt. Man zieht den Samen oder die Blätter des Bilsenkrauts zweimal mit

(1) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 49. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 595; N. Repert. Pharm. XVII, 91.

schwefelsäurehaltigem Wasser aus, neutralisirt nahezu mit Magnesia, vermischt mit dem gleichen Volum Alkohol und filtrirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die nur schwach sauer reagirende Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, bis dieser nichts mehr aufnimmt, und die wässerige saure Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak ebenfalls mit Aether behandelt, der nun das Hyoscyamin entzieht. Durch nochmaliges Lösen in verdünnter Säure, Uebersättigen des Filtrats mit Ammoniak und Ausziehen mit Aether erhält man es als gelblich gefärbte amorphe Masse von alkalischer Reaction und bitterem Geschmack. Es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Amylalkohol und bewirkt in das Auge gebracht Erweiterung der Pupille. Das salzs. und schwefels. Salz sind krystallisirbar. Die Lösung wird durch phosphormolybdäns. Natron, Jodwismuth-Jodkalium, Jodkalium-Quecksilberchlorid, Gerbsäure und Goldchlorid gefällt.

Digitalin.

Nach J. Lefort (1) erklären sich die Verschiedenheiten in den Eigenschaften und der Wirkung des Digitalins aus dem Umstande, dafs es zwei verschiedene Arten dieses Körpers giebt (2). Das sogenannte deutsche oder lösliche Digitalin werde aus den Samen, das unlösliche dagegen aus den Blättern gewonnen, worin letzteres (neben etwas löslichem) in überwiegender Menge vorhanden sei. Zur Darstellung des gewöhnlichen Digitalins erschöpft Lefort die Blätter des Fingerhuts bei 40 bis 50° mit einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Alkohol, fällt dann den Auszug mit etwas überschüssigem Bleiessig, entfernt aus dem Filtrat den Bleiüberschufs mit kohlens. Natron und vermischt nach dem Verdunsten auf ein kleines Volum mit Gerbsäure. Das niederfallende braune gerbs. Digitalin wird mit lauwarmem Wasser gewaschen, mit feingepulvertem Bleioxyd digerirt und nun mit Alkohol behan-

(1) J. pharm. [5] VI, 424; Zeitschr. Chem. 1868, 309. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 730.

delt. Die mit etwas Thierkohle entfärbte Lösung liefert nun beim Verdunsten das krystallisirte Digitalin, während das lösliche in der Mutterlauge bleibt.

Berberin.

J. Stenhouse (1) giebt für die Darstellung des Berberins aus dem Columboholz (von *Coscinium fenestratum*, einer in Ceylon und anderen Gegenden Indiens häufigen Menispermee) das nachstehende Verfahren an. Man kocht 20 Th. des fein gemahlenen Holzes mit einer (durch Erhitzen von 1 Th. Bleizucker, 1 Th. Bleiglätte mit 3 Th. Wasser und nachheriges Zufügen von 100 Th. Wasser bereiteten) Lösung von basisch-essigs. Blei während drei Stunden und concentrirt die durch ein Leinwandfilter gegossene Flüssigkeit (unter Zusatz von etwas Bleiglätte), bis das Berberin anschiefst. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge liefert nach dem Ansäuern mit Salpetersäure den Rest der Base als in der überschüssigen Säure schwerlösliches salpeters. Salz. Zur Reinigung des rohen Berberins wird die Lösung desselben heifs mit Bleiessig ausgefällt, die beim Erkalten des Filtrats entstehende Krystallmasse abgeprefst, nochmals in heifsem Wasser gelöst und nach der Ausfällung des Blei's mittelst Schwefelwasserstoff das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat der Krystallisation überlassen. Das salpeters. Salz läfst sich durch Erhitzen der wässerigen Lösung mit Ammoniak (besser mit Kalkhydrat) in die freie Base umwandeln. — Stenhouse giebt an, dafs das basisch-essigs. Blei nach dem obigen Verfahren sich mit Vortheil auch zur Gewinnung des Caffeïns aus Thee anwenden lasse.

Chenopodin.

Das im Jahresber. f. 1863, 614 erwähnte Chenopodin ist nach einer weiteren Mittheilung von H. Reinsch (2) eine organische Base. Man erhält dasselbe durch Ver-

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 187; J. pr. Chem. CI, 381; Zeitschr. Chem. 1867, 307; N. Rep. f. Pharm. XVI, 700; Chem. Centr. 1867, 975; Bull. soc. chim. [2] VIII, 277. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 193; Chem. Centr. 1868, 32.

Chenopodin. dampfen des frisch abgepreſsten und durch Erhitzen vom Eiweiſs befreiten Safts der jungen Pflanze bis zur dünnen Extractconsistenz, Behandeln des Extracts mit heiſsem Weingeist und nochmaliges Verdampfen des alkoholischen Auszugs. Das nach und nach in Körnern sich abscheidende Chenopodin wird nach dem Abpressen mit Aether gewaschen und dann in heiſsem 85 procentigem Alkohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten rein abscheidet. Es ist ein weiſses körniges, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unter dem Mikroscop als Kugeln erscheint, die aus concentrischen Nadeln zusammengesetzt sind und die nach der Befeuchtung mit Amylalkohol oder Leinölfirniſs im polarisirten Licht ein dunkles Kreuz erkennen lassen. Es löst sich in 3 bis 4 Th. heiſsem und etwa 11 Th. kaltem Wasser, in 77 Th. siedendem und 200 Th. kaltem Weingeist und sublimirt bei etwa 160 bis 180° unter Schmelzung und Entwickelung eines widrigen Geruchs. Die weingeistige Lösung scheidet auf Zusatz von Brom ein rothes Pulver ab, während die überstehende Lösung ein in Würfeln krystallisirendes Salz enthält. Auch die Verbindung mit Salzsäure schieſst in Würfeln an, das schwefels. und salpeters. Salz in rhombischen Nadeln. Die concentrirte salzs. Lösung wird durch Platinchlorid gefällt. Aus der Analyse der freien Base und dem Säuregehalt des salzs. Salzes berechnet Reinsch die Formel $\Theta_6H_{13}N\Theta_4$. — Nach einer weiteren Angabe Desselben (2) bildete sich das Chenopodin auch bei der Fäulniſs von Hefe und von Pflanzensäften.

Alkohole und dahin Gehöriges.

Darstellung von Alkoholen aus niedrigeren Gliedern. E. Linnemann und A. Siersch haben die Darstellung der Fettalkohole aus den niedrigeren Gliedern zum

(1) Jahresber. f. 1863, 613. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 66.

Darstellung von Alkoholen aus niedrigeren Gliedern.

Gegenstand von Untersuchungen gemacht, über deren erste Resultate Ihr Bericht vorliegt (1). — Drei Methoden bieten sich für den Uebergang von einem niederen zu einem höheren Alkohol dar : 1) Darstellung der (mit den Hydrüren identischen) Radicale, Einführung von 1 At. Chlor und Abscheidung des Alkohols aus dem gebildeten Chlorür. Diese Methode ist nicht auf alle Glieder anwendbar und es bleibt fraglich, ob sie die normalen (Gährungs-) Alkohole liefert. 2) Darstellung eines Alkoholcyanürs, Umwandlung in die Aminbase mit nächst höherem Kohlenstoffgehalt (2) und Zerlegung dieser letzteren. 3) Erzeugung der Säure aus der Cyanverbindung des nächst niedrigeren Alkohols, Destillation ihres Kalksalzes mit ameisens. Kalk, um das entsprechende Aldehyd zu gewinnen (3) und Behandlung des Aldehyds mit nascirendem Wasserstoff. Von diesen Methoden hat sich die dritte bei Versuchen von Siersch (4) zur Darstellung des normalen Propylalkohols aus Aethylalkohol unbrauchbar erwiesen. Etwa 300 Grm. reinen propions. Kalks (5) wurden mit der entsprechenden Menge von ameisens. Kalk destillirt, das ölige und wässerige Destillat mit saurem schwefligs. Natron geschüttelt und der unlösliche (etwa 30 Grm. betragende) Antheil getrennt. Mit kohlens. Kali entwässert destillirte derselbe zum gröfsten Theil von 40 bis 102°, wenig einer gelben Flüssigkeit von Oenantholgeruch hinterlassend. Aus dem Destillat wurde durch wiederholtes Rectificiren als Hauptproduct eine zwischen 96 und 99°,

(1) Die bei der Untersuchung leitenden Gesichtspunkte legte Linnemann dar Ann. Ch. Pharm. CXLII, 111; im Auszug J. pr. Chem. CII, 310; Ann. ch. phys. [4] XII, 484. — Ein Auszug sämmtlicher Abhandlungen findet sich Chem. Centr. 1868, 385. — (2) Nach Mendius, Jahresber. f. 1862, 324. — (3) Jahresber. f. 1856, 430, 431. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 115; im Auszug J. pr. Chem. CII, 311; Zeitschr. Chem. 1867, 248; Ann. ch. phys. [4] XII, 485; Bull. soc. chm. [2] IX, 136. — (5) Die Propionsäure war aus, nach Williamson's Verfahren (Jahresber. f. 1858, 499) dargestelltem Cyanäthyl bereitet.

Darstellung von Alkoholen aus niederigeren Gliedern.

und bei 100 bis 101° destillirende Fraction erhalten, welche annähernd die Zusammensetzung des Propions hatte, und mit Natriumamalgam behandelt eine, zwischen 90 und 100° destillirende alkoholische Substanz lieferte; das aus dieser dargestellte Jodür war zwischen 105 und 140° unter Zersetzung flüchtig. Der in saurem schwefligs. Natron gelöste Antheil, durch Neutralisiren abgeschieden und mit kohlens. Kali entwässert, betrug ebenfalls etwa 30 Grm. und ergab bei der fractionirten Destillation Producte, deren Siedepunkte zwischen 55 und 200° lagen. Eine gröſsere Fraction (etwa $^1/_3$ des Ganzen) ging von 136 bis 140° über und näherte sich in der Zusammensetzung dem Diäthylaceton, lieferte aber bei der Behandlung mit Natriumamalgam keine bestimmte reine alkoholische Substanz. Die niedriger siedenden Antheile, von welchen der bei 55 bis 70° destillirende den erstickenden Geruch und die Eigenschaften eines Aldehyds hatte, schienen nach dem Ergebniſs der Analyse nur Gemenge zu sein. Propylaldehyd entsteht demnach, entgegen Limpricht's Angaben (1), nicht als wesentliches Product bei der Destillation von propions. und ameisens. Kalk und die Umwandlung der Fettsäuren in ihre Aldehyde nach dem angegebenen Verfahren ist, wie auch die Versuche von Michaelson (2) ergeben haben, keine allgemeine Reaction.

In einer zweiten Abhandlung bespricht Linnemann (3) die Umwandlung der Aminbasen in die zugehörigen Alkohole. Er fand zu diesem Zweck die von Hofmann angegebene Reaction (Ueberführung der Base durch überschüssige salpetrige Säure in den salpetrigs. Aether) nicht brauchbar, weil der salpetrigs. Aether nur in geringer Menge entsteht und durch das reichlich entwickelte Stick-

(1) Jahresber. f. 1856, 432. — (2) Jahresber. f. 1864, 335. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 129; im Auszug J. pr. Chem. CIV, 51; Zeitschr. Chem. 1868, 65; Ann. ch. phys. [4] XIII, 504; Bull. soc. chim. [2] X, 126; N. Arch. ph. nat. XXXI, 262.

Darstellung von Alkoholen aus niedrigeren Gliedern.

gas zum grofsen Theil hinweggeführt wird. Bessere Resultate giebt die Zersetzung der salpetrigs. Salze der Basen durch Erhitzen ihrer schwach angesäuerten Lösung. Da die Reduction der salpeters. Aminbasen durch Zink in der wässerigen neutralen oder sauren Lösung nur unvollständig gelingt, so stellt man die salpetrigs. Salze vortheilhafter durch Umsetzung der salzs. Salze mit salpetrigs. Silber dar und kocht die vom Chlorsilber abfiltrirte etwas angesäuerte Lösung in einem Destillirapparate. Die Zersetzung erfolgt schon unter der Siedetemperatur unter Bildung von Stickstoff, Wasser und Alkohol, und ist, wenn die Flüssigkeit sauer erhalten wird, nahezu vollständig (etwa $^{19}/_{20}$ des Salzes werden zersetzt). Um allen Alkohol zu gewinnen, leitet man das entweichende Gas durch zwei hohe, enge, mit Wasser gefüllte Cylinder und hierauf durch eine mehrere Fufs lange, mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre, in welche von oben Wasser eintropft; der in diesem Wasser gelöste Alkohol wird dann durch vorsichtiges Erhitzen abdestillirt. Bei diesem Verfahren scheint sich neben dem Alkohol noch eine stickstoffhaltige Substanz als constantes Product zu bilden. Linnemann erhielt bei einem Versuch aus 16,5 Grm. (aus gewöhnlichem Aethylalkohol dargestelltem) Aethylamin 4 Grm. reinen, zwischen 78 und 79° siedenden Aethylalkohol, etwa 2 Grm. einer stickstoffhaltigen Substanz vom Siedepunkt 170 bis 172° und 1 Grm. eines Gemenges beider Substanzen. Der Alkohol stimmte mit dem Gährungsäthylalkohol in allen Eigenschaften überein (das daraus dargestellte Jodür siedete unter 0,720 Meter Druck bei 71°); die nicht näher untersuchte stickstoffhaltige Flüssigkeit ergab die Formel $\mathrm{C_4H_{10}N_2O}$. Sie ist neutral, gelblich, von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser und nur wenig löslich in demselben, löslich in concentrirter Salzsäure und aus dieser Lösung durch Wasser wieder fällbar (1). — Linnemann bespricht die

(1) Lossen macht (Zeitschr. Chem. 1868, 65) darauf aufmerksam,

Darstellung von Alkoholen aus niedrigeren Gliedern.

Tragweite dieser Methode, die auf die mögliche grofse Zahl gemischter (z. B. aus Methylformamid, Aethylacetamid u. a. zu erhaltender) Nitrile anwendbar ist und stellt weitere Mittheilungen darüber in Aussicht.

Siersch (1) beschreibt in einer dritten Abhandlung die Umwandlung des Aethylalkohols in Propylalkohol, durch Ueberführung in Cyanäthyl und Propylamin. Zur Darstellung des letzteren aus Cyanäthyl (dieses war z. Th. nach dem Verfahren von Williamson (2), z. Th. nach dem von Pelouze (3) bereitet) durch Einwirkung von Wasserstoff fand Er es zweckmäfsig, das aus der ersten Entwickelungsflasche entweichende Wasserstoffgas noch durch einige mit Zink und Salzsäure beschickte Entwickelungsflaschen und schliefslich durch zwei etwa 6 Fufs lange mit Zink gefüllte Röhren zu leiten, in welchen das Gas einem langsamen Strom von salzs. Alkohol begegnete. Aus der erhaltenen Flüssigkeit wurde das Zink durch kohlens. Natron gefällt, das Filtrat zur Abscheidung des Chlornatriums verdunstet, die Mutterlauge und das abgeschiedene Chlornatrium mit Alkohol extrahirt und das so erhaltene ziemlich reine salzs. Propylamin mit Kali zersetzt. Sowohl das gefällte Zinkcarbonat als das mit Alkohol gewaschene Kochsalz hielt Aminbase zurück, die durch Destillation mit Aetzkali in einer eisernen Retorte gewonnen wurde. 100 Th. Cyanäthyl ergaben so 77 Th. Propylamin (und zwar 84 pC. dieser Menge aus der Mutterlauge, 12 pC. aus dem mit Alkohol gewaschenen Kochsalz und 4 pC. aus dem kohlens. Zinkoxyd), während die theoretische Ausbeute 107 Th. beträgt und Mendius 22 Th. erhalten

dafs diese Substanz mit dem Nitrosodiäthylin (Jahresber. f. 1863, 408) identisch zu sein scheint. Geuther ist (Zeitschr. Chem. 1868, 159) derselben Ansicht. — (1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 137; im Auszug J. pr. Chem. CIV, 53; Zeitschr. Chem. 1868, 66; Ann. ch. phys. [4] XIII, 504; Bull. soc. chim. [2] X, 127. — (2) Jahresber. f. 1858, 409. — (3) L. Gmelin's Handb., 4. Aufl., IV, 774.

hatte (1). 89 Grm. dieses Propylamins lieferten, der S. 535 angegebenen Behandlung unterworfen, 40 Grm. eines Rohproductes, zu $^3/_4$ aus Alkohol, zu $^1/_4$ aus einer stickstoffhaltigen Verbindung bestehend. Die alkoholische Flüssigkeit destillirte, nachdem sie mit Kalihydrat entwässert und wiederholt rectificirt war, zum gröfsten Theil zwischen 83 und 85°, zum kleineren zwischen 93 und 96°, und ergab die Zusammensetzung des Propylalkohols, stimmte aber in ihren Eigenschaften mit dem Isopropylalkohol (2) überein (die höher siedende Fraction schien nur durch kleine Mengen einer fremden Substanz verunreinigt zu sein). Insbesondere wurde daraus durch Oxydation mit Chromsäure neben wenig Essigsäure und Kohlensäure nur Aceton erhalten. Die gleichzeitig gebildete stickstoffhaltige Substanz ist eine zwischen 200 und 205° siedende neutrale, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von empyreumatischem Geruch, dem spec. Gew. 0,924 bei 14°, in Wasser schwer löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{14}N_2O$; sie ist demnach mit der bei der Zersetzung des Aethylamins entstehenden (S. 535) homolog, aber eben so wenig genauer untersucht (3).

Darstellung von Alkoholen aus niedrigeren Gliedern.

Ch. Girard und P. Chapoteaut (4) haben die Einwirkung des wasserfreien Zinnchlorids auf Alkohole, so wie auf Gemische von Alkoholen und Säuren näher untersucht. Vermischt man unter Abkühlung 1 Aeq. eines Alkohols mit 1 Aeq. Zinnchlorid, so bilden sich bei gewöhn-

Einwirkung von Zinnchlorid auf Alkohole.

(1) Jahresber. f. 1862, 325. Mendius' Vorschlag, das Gemenge von Chlorzink und salzs. Base direct mit Kalk oder Kali der Destillation zu unterwerfen, fand Siersch bei Anwendung einer eisernen Retorte nicht ausführbar, da bei einer gewissen Temperatur explosionsartige Entwickelung von Propylamin stattfindet, die die Condensation unmöglich macht und die Gefäfse zertrümmern kann. — (2) Jahresber. f. 1865, 488. — (3) Nach Geuther (Zeitschr. Chem. 1868, 159) ist diese Verbindung Nitrosodipropylin, $N(C_3H_7)_2NO$. — (4) Compt. rend. LXIV, 1252; Bull. soc. chim. [2] VIII, 349; Zeitschr. Chem. 1867, 454; J. pr. Chem. CIII, 504; Chem. Centr. 1868, 203.

Einwirkung von Zinnchlorid auf Alkohole.

licher Temperatur krystallisirbare, fast ohne Zersetzung flüchtige Verbindungen. Durch Wasser werden dieselben gelöst, dann allmälig, rascher in der Wärme, unter Bildung von Alkohol, Chlorwasserstoffäther und Zinnoxychlorid zersetzt. Mit 1 Aeq. eines Alkohols erhitzt liefern sie den einfachen Aether, Chlorwasserstoffäther neben Zinnoxyd und Zinnchlorür. Die Aethylverbindung, $C_2H_6\Theta, SnCl_2$ (nach Lewy C_4H_5Cl, HCl, SnO_2), zerfällt mit Alkalien in Alkohol und Zinnoxyd, mit Aethylalkohol in Aethyläther, mit Methyl- oder Amylalkohol in die gemischten Aether. Erhitzt man die Mischung von Zinnchlorid mit Alkohol, statt sie zu destilliren, einige Minuten auf 100°, und giefst sie dann in Wasser, so bildet sich eine gröfsere Menge von Aether und nur wenig Chloräthyl. Das Zinnchlorid spielt bei dieser Aetherbildung eine ähnliche Rolle wie die Schwefelsäure und bei der Bildung zusammengesetzter Aether läfst sich die letztere mit Vortheil durch Zinnchlorid ersetzen. Die anfänglich entstehende Verbindung des Alkohols mit dem Chlorid wirkt dann auf die Säure ein und liefert durch Wechselzersetzung den zusammengesetzten Aether. Man fügt z. B. zu dem abgekühlten Gemenge von 1 Aeq. Benzoësäure und 1 Aeq. absolutem oder 95procentigem Alkohol tropfenweise das Zinnchlorid, erhitzt dann die Mischung 1 bis 2 Stunden auf 100°, wascht mit Wasser und destillirt, wo nahezu die theoretische Menge des Products resultirt. Für die Bildung des Aethers (I) und des essigs. Aethyls (II) geben Girard und Chapoteaut die Gleichungen:

$$\text{I}\quad C_2H_6\Theta, SnCl_2 + C_2H_6\Theta = C_4H_{10}\Theta + SnCl_2, H_2\Theta.$$

$$\text{II}\quad C_2H_6\Theta, SnCl_2 + C_2H_4\Theta_2 = C_2H_5(C_2H_3\Theta)\Theta + SnCl_2, H_2\Theta.$$

Methylverbindungen. Zinkmethyl.

Butlerow (1) hält nach Seinen Beobachtungen die allerdings unangenehm riechenden und zum Husten reizenden Dämpfe des Zinkmethyls für nicht giftig.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 39; Zeitschr. Chem. 1867, 368; Bull. soc. chim. [2] VIII, 268.

Chloroform. C. Schacht (1) fand, dafs ganz reines Chloroform durch das Licht bei Luftzutritt zersetzt wird. Bei Abschlufs des Lichts (in einer auch nur zum Theil gefüllten Flasche z. B.) hält sich dasselbe dagegen ganz unverändert.

Chlorsulfoform. W. N. Hartley (2) erhielt, als Er zur Darstellung des Einfach-Chlorkohlenstoffs ein Gemenge von Anderthalbfach-, Einfach- und Halbchlorkohlenstoff mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium behandelte und das mit Wasser ausgefällte und gewaschene Product destillirte, im Rückstand neben Schwefel einen sublimirbaren und in Alkohol löslichen Körper, der durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, nach dem Resultat *einer* Analyse die Formel $G_2Cl_6S_3$ ergab, und den Er als Chlorsulfoform bezeichnet. Das Chlorsulfoform krystallisirt aus der heifs bereiteten alkoholischen Lösung in Nadeln; es besitzt einen unangenehmen Geruch, schmilzt nicht unterhalb 250° und beginnt schon früher zu sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether, leichter in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, den flüssigen Chlorkohlenstoffen und Terpentinöl. Durch mehrstündiges Erhitzen mit mäfsig starker Salpetersäure in geschlossenen Röhren liefert es neben Schwefelsäure weifse krystallinische Schuppen eines schwefelhaltigen, nicht näher untersuchten Körpers. Es entsteht bei der angegebenen Reaction nur aus dem Halbchlorkohlenstoff (G_2Cl_4) und zwar durch directe Addition von Schwefel im Momente des Freiwerdens (3). Es bildet sich nicht, wenn nicht gleichzeitig reichliche Mengen von Schwefel abgeschieden werden.

Schwefelmethyl- und -äthyloxyd. Al. Saytzeff (4) hat im Anschlufs an Seine frühere

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXII, 213. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 33; Zeitschr. Chem. 1867, 127; Chem. Centr. 1867, 1056; J. pr. Chem. CI, 60; Bull. soc. chim. [2] X, 31. — (3) Darüber, dafs der Halbchlorkohlenstoff (Julin's Chlorkohlenstoff) nicht die angegebene Formel hat, sondern mit Perchlorbenzol, G_6Cl_6, identisch ist, vgl. diesen Bericht bei Benzol. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 148; Zeitschr. Chem. 1867, 360; Chem. Centr. 1868, 798.

Schwefelmethyl- und -äthyloxyd.

Mittheilung (1) auch die Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelmethyl untersucht. Schwefelmethyl löst sich bei tropfenweisem Zusatz in abgekühlter rauchender Salpetersäure zu einer homogenen Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine krystallinische Masse von salpeters. *Dimethylschwefeloxyd*, $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{SO}$, $\mathrm{HNO_3}$, hinterläfst. Nach dem Abpressen, Stehen über Aetzkalk und Umkrystallisiren aus Wasser bildet dasselbe farblose zerfliefsliche Nadeln, die sich mit saurer Reaction sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether lösen, schon bei 100° schmelzen und beim weiteren Erhitzen mit schwacher Explosion sich zersetzen. Behandelt man die wässerige Lösung mit kohlens. Baryt und dann den eingetrockneten Rückstand mit absolutem Alkohol, so löst sich *Dimethylschwefeloxyd*, $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{SO}$, welches nach dem Verjagen des Alkohols als eine farb- und geruchlose, syrupartige Flüssigkeit bleibt, die erst beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es ist nicht unzersetzt flüchtig, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und wird durch Zink und Schwefelsäure zu Schwefelmethyl reducirt. — Erhitzt man salpeters. Dimethylschwefeloxyd mit concentrirter Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 100°, so hinterläfst die gebildete Lösung beim Verdampfen eine dickflüssige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse von *Dimethylsulfon*, $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{SO_2}$. Dieses löst sich leicht in Wasser, Alkohol und in rauchender Salpetersäure, krystallisirt daraus in Prismen, sublimirt schon bei 100°, siedet ohne Zersetzung bei 238°, schmilzt bei 109° und erstarrt wieder bei 99°. Durch Zink und verdünnte Schwefelsäure wird es ebenfalls zu Schwefelmethyl reducirt. — Das bis jetzt nicht rein dargestellte *Diäthylschwefeloxyd*, $(\mathrm{C_2H_5})_2\mathrm{SO}$, erhält man, nach Saytzeff, durch Auflösen von Schwefeläthyl in abgekühlter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., Verdampfen der Lösung

(1) Jahresber. f. 1866, 528.

unter öfterem Wasserzusatz und Neutralisiren des Rückstands mit kohlens. Baryt. Nach dem Verdampfen wird der von dem auskrystallisirten salpeters. Baryt getrennte Theil wiederholt in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung (zur Entfernung von etwas sulfäthyls. Baryt) mit Aether vermischt und der Rückstand der Aetherlösung mit Wasser auf 160° erhitzt. Die wässerige Lösung hinterläfst nun beim Verdunsten im leeren Raum reines Diäthylschwefeloxyd als fast farblose dicke Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, im trockenen Zustande auch in Aether, läfst sich aber der wässerigen Lösung durch Aether nicht entziehen. Bei der Destillation zersetzt es sich unter Entwickelung unangenehm riechender Dämpfe; durch Jodwasserstoffsäure oder Zink und verdünnte Schwefelsäure wird es zu Schwefeläthyl reducirt; mit Oxydationsmitteln geht es in Diäthylsulfon über.

Trimethylsulfinjodid.

Beim 10 stündigen Erhitzen von 1 Mol. Jodmethyl mit 1 Mol. Schwefelamyläthyl auf 100° bildet sich nach Al. Saytzeff (1) nicht die Verbindung $S(\mathrm{CH_3}, \mathrm{C_2H_5}, \mathrm{C_5H_{11}})J$, sondern Krystalle von Trimethylsulfinjodid, $S(\mathrm{CH_3})_3J$, neben einem ölartigen Gemenge von Jodäthyl und Jodamyl.

Aethyl- und Aethylenverbindungen. Zinkäthyl.

E. T. Chapman (2) empfiehlt zur Darstellung des Zinkäthyls die nachstehende Modification des von Rieth und Beilstein (3) angegebenen Verfahrens. Durch Eingiefsen in salzsäurehaltiges Wasser (aus einer Höhe von 18 Fufs) granulirtes Zink wird scharf getrocknet und noch heifs in einen etwa 650 CC. fassenden, ebenfalls sorgfältig getrockneten Kolben gebracht, so dafs dieser zu etwa $^1/_3$ damit angefüllt ist. Man fügt nun 500 Grm. (durch Chlorcalcium getrocknetes) Jodäthyl und 60 Grm. entwässerten

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 145; Zeitschr. Chem. 1867, 361; Chem. Centr. 1868, 1055; Bull. soc. chim. [2] VIII, 358. — (2) Laborat. I, 195; Zeitschr. Chem. 1867, 74; J. pr. Chem. CII, 256; Chem. Centr. 1868, 752. — (3) Jahresber. f. 1862, 397; f. 1863, 477.

Zinkäthyl. Aether, der etwas fertiges Zinkäthyl enthält, zu und erwärmt den mit einem aufwärts gerichteten Kühlrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade. Wenn nach etwa 2 Stunden die Reaction beendigt ist, destillirt man das Zinkäthyl in gewöhnlicher Weise auf dem Oelbad ab, indem man die zuerst übergehende ätherhaltige Portion für sich auffängt, um sie bei einer zweiten Darstellung zu verwenden. Die Ausbeute ist um so gröfser, je rascher die Reaction verläuft und je sorgfältiger jede Spur von Feuchtigkeit vermieden wird.

Schwefligsäurechlorid wirkt, nach Fr. Gauhe (1), schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein. Leitet man aber mittelst eines Kohlensäurestroms den Dampf des Schwefligsäurechlorids auf Zinkäthyl, so geht die Reaction ruhig und fast ohne Erwärmung vor sich, indem eine zähe Masse entsteht, welche bei der Destillation mit Wasser unter Ausscheidung von Zinkoxyd bei 91° siedendes Schwefeläthyl, $(G_2H_5)_2S$, liefert.

Stanndimethyldiäthyl. M. Morgunoff (2) stellte einige Versuche mit Stanndimethyldiäthyl an, um die Frage zu entscheiden, ob diese Verbindung, auf verschiedene Weise dargestellt, stets dieselben Eigenschaften zeigt, ähnlich wie diefs nach Popoff (3) für das auf verschiedenem Wege gewonnene Methylamylaceton der Fall ist. Das einerseits durch Einwirkung von Zinkmethyl auf eine ätherische Lösung von Stanndiäthyldijodid, $Sn(G_2H_5)_2J_2$, andererseits von Zinkäthyl auf Stanndimethyldijodid, $Sn(GH_3)_2J_2$, dargestellte *Stanndimethyldiäthyl*, $Sn(GH_3)_2(G_2H_5)_2$, zeigte in beiden Fällen dieselben Eigenschaften. Es ist ein farbloses, schweres, öliges Liquidum, welches schwach terpentinähnlich riecht und sich nur unter vermindertem Druck destilliren läfst. Das spec. Gew. wurde bei 0° = 1,2603 ge-

(1) In der S. 379 angeführten Abhandlung. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 157; Zeitschr. Chem. 1867, 369; Chem. Centr. 1868, 687; Bull. soc. chim. [2] VIII, 267. — (3) Jahresber. f. 1865, 314.

funden. Bei der Behandlung mit Jod in geeigneten Verhältnissen zerfällt es in Jodmethyl und Stanndiäthyldijodid, $Sn(\Theta_2H_5)_2J_2$.

Jodäthyl. Jodäthyl zersetzt sich, nach Butlerow (1), beim mehrstündigen Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° zum kleineren Theil unter Bildung von Aethylwasserstoff und Wasserstoff. Jodmethyl liefert unter denselben Umständen Sumpfgas und Wasserstoff.

Erhitzt man, nach E. Th. Chapman und M. H. Smith (2), Jodäthyl, Dreifach-Chlorphosphor und Zink während 8 bis 9 Stunden auf 100°, so bedeckt sich das Zink mit einem braunen Ueberzug, während beim Erkalten sich Krystalle von Zweifach-Jodphosphor abscheiden. Der flüssige Röhreninhalt entwickelt mit Wasser Aethylwasserstoff unter Abscheidung eines braunen Körpers, der Zink enthält und mit Kali gekocht Phosphorwasserstoff liefert. Triäthylphosphin bildet sich bei dieser Reaction nicht.

Baryumalkoholat. Ein dem Natriumalkoholat in der Zusammensetzung entsprechendes *Baryumalkoholat*, $\Theta_2H_5Ba\Theta$, scheidet sich nach Berthelot (3) unlöslich ab, wenn man eine alkoholische Barytlösung kocht. Die nur in einem Strom von vollkommen trockenem Wasserstoffgas bei 100° zu trocknende Verbindung löst sich in Berührung mit einem Theil der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildete, beim Erkalten wieder auf, indem eine concentrirtere Lösung als die ursprüngliche entsteht. Eine so erhaltene Lösung enthielt in 10 CC. 2,138 Grm. Baryt und hatte das spec. Gew. 1,031 bei 9°.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 36; Zeitschr. Chem. 1867, 367; Chem. Centr. 1868, 384; Bull. soc. chim. [2] VIII, 268. — (2) Laborat. I, 22; Zeitschr. Chem. 1867, 412; J. pr. Chem. CII, 320; Chem. Centr. 1868, 832; Bull. soc. chim. [2] VIII, 276; N. Arch. phys. nat. XXX, 180. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 389; Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 124; Zeitschr. Chem. 1868, 352; Chem. Centr. 1868, 511.

Dichloräther, Aethoxychloräther u. s. w.

A. Lieben (1) hat die in früheren Berichten (2) kurz erwähnten Resultate Seiner Untersuchung über Synthese von Alkoholen und insbesondere über den Dichloräther und seine Derivate nun ausführlich mitgetheilt. — Die Darstellung des Dichloräthers geschieht in folgender Weise. Man leitet gewaschenes und getrocknetes Chlor in wasserfreien, Anfangs auf 0° abgekühlten Aether (der sich in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr befindet) und unterwirft das Product nach einiger Zeit (bei 1 Kilogrm. Aether etwa nach 10 Stunden) der Destillation im Wasserbade, wobei man ein farbloses Destillat und einen gebräunten Rückstand erhält. Das Destillat wird wieder in derselben Weise mit Chlor behandelt, das Product abermals aus dem Wasserbad abdestillirt und diefs so oft wiederholt, bis der bei 100° flüchtige Antheil verschwunden ist. Man erhitzt nun die vereinigten dunklen Rückstände im Oelbade, bis ein in den Dampf gesenktes Thermometer 136° zeigt, behandelt das Uebergegangene von Neuem mit Chlor und unterwirft schliefslich, nach einer nochmaligen Wiederholung dieses Verfahrens, die braunschwarzen, bei 136° nicht flüchtigen Rückstände der fractionirten Destillation. Der bei 140 bis 147° übergehende, die Hauptmasse des Products ausmachende Antheil ist mehr oder weniger reiner *Dichloräther*, $C_4H_8Cl_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, dessen Eigenschaften und Verhalten gegen Zinkäthyl und Zinkmethyl schon früher (3) beschrieben worden sind. In Wasser löst sich der Dichloräther bei gewöhnlicher Temperatur zum gröfsten Theil unter Erwärmung und Bildung von Salzsäure, Alkohol und eines chlorhaltigen, gegen

(1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 611; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 180; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1867, 207; Chem. Centr. 1868, 321; Instit. 1868, 80. — (2) Jahresber. f. 1859, 446; f. 1864, 471; f. 1866, 485. — (3) Jahresber. f. 1859, 446; f. 1862, 392.

Dichloräther, Aethoxylchloräther u. s. w.

Silberlösung und Kali wie Aldehyd sich verhaltenden Körpers. — Trägt man den durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol entstehenden Krystallbrei von Natriumalkoholat (1 Mol.) in kleinen Portionen in Dichloräther (1 Mol.) ein, so scheidet sich unter energischer Reaction Chlornatrium ab (1). Nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbad wird das Product mit Wasser behandelt, das abgeschiedene Oel etwa 5 Stunden lang mit ziemlich concentrirter wässeriger Kalilauge gekocht, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Der bei 156 bis 160° siedende Antheil ist *Aethoxylchloräther*, $\mathrm{C_6H_{13}ClO_2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3Cl\,.\,C_2H_5O}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$, dessen Bildung durch nachstehende Gleichung ausgedrückt wird :

$$\underset{\text{Dichloräther}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3Cl_2}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \underset{\text{Natriumalkoholat}}{\mathrm{C_2H_5NaO}} = \underset{\text{Aethoxylchloräther}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3Cl\,.\,C_2H_5O}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \mathrm{NaCl}.$$

Der Aethoxylchloräther ist eine wasserhelle, angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit, die bei 157 bis 158° siedet, schwerer ist als Wasser und durch wässerige Kalilauge selbst in der Siedehitze nicht angegriffen wird. — Läfst man auf 1 Mol. Dichloräther 2 Mol. Natriumalkoholat einwirken, so wird, wiewohl nur sehr langsam, auch das zweite Chloratom gegen Aethoxyl, $\mathrm{C_2H_5O}$, ausgetauscht, und es entsteht *Diäthoxyläther*, $\mathrm{C_8H_{18}O_3} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3(C_2H_5O)_2}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$, nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Aethoxylchloräther}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3Cl\,.\,C_2H_5O}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \underset{\text{Natriumalkoholat}}{\mathrm{C_2H_5NaO}} = \underset{\text{Diäthoxyläther}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3\,.\,C_2H_5O\,.\,C_2H_5O}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \mathrm{NaCl}.$$

Am zweckmäfsigsten erhitzt man den Aethoxylchloräther mit der berechneten oder etwas überschüssigen Menge von

(1) Alkoholische Kalilösung bewirkt, wiewohl weniger scharf, dieselbe Zersetzung des Dichloräthers, wie Natriumalkoholat.

Dichloräther, Aethoxylchloräther u. s. w.

Natriumalkoholat etwa 30 Stunden lang auf 140 bis 150°, unterwirft die durch Wasser abgeschiedene und wie oben angegeben gereinigte Flüssigkeit der fractionirten Destillation und erhitzt nun den zwischen 162 und 171° übergehenden Antheil mit Natrium. Der Diäthoxyläther ist eine wasserhelle, angenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, von dem Siedepunkt 168°, dem spec. Gew. 0,8924 bei 21° und der Dampfdichte 5,6 (gef. 5,83). — Der durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräther entstehende, nach Lieben's neuerer Beobachtung bei etwa 141° siedende *Aethylchloräther*, $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl\,.\,C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, liefert bei 20- bis 30stündigem Erhitzen mit Natriumalkoholat oder breiartiger alkoholischer Kalilösung auf 140° *Aethyläthoxyläther*, $C_8H_{18}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\,.\,C_2H_5\,.\,C_2H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, als angenehm ätherartig riechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 147°. — *Methoxylchloräther*, $C_5H_{11}ClO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3Cl\,.\,CH_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, entsteht durch Einwirkung von Natriummethylat auf den Dichloräther genau wie der Aethoxylchloräther, als bei 137° siedende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,056 bei 13°,5. — Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird der Diäthoxyläther bei 130° unter Bildung von Jodäthyl, Alkohol, Kohle und wenig einer jodhaltigen Substanz zersetzt, nach der Gleichung:

Diäthoxyläther — Jodäthyl — Alkohol

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5O)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\,HJ = 2\,C_2H_5J + C_2H_6O + 2\,H_2O + 2\,C.$$

Mit Fünffach-Chlorphosphor zerfällt der Dichloräther in Salzsäure und eine schwarze Flüssigkeit, welche sich als ein Gemenge von Dreifach-Chlorphosphor mit Chlorsubstitutionsproducten des Dichloräthers und deren Zersetzungsproducten durch Wärme erwies; mit Dreifach-Bromphosphor (1) zerfällt der Dichloräther bei 200° nach der Gleichung:

(1) Zur Darstellung des Dreifach-Bromphosphors empfiehlt Lieben,

Dichloräther Bromäthyl

$$3\left(\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O\right) + 2\,PBr_3 = 3\,C_2H_5Br + 3\,HBr + 6\,HCl + 6\,C + P_2O_3.$$

Aethylchloräther zersetzt sich mit Fünffach-Chlorphosphor, analog wie der Dichloräther, unter Bildung von Substitutionsproducten und von Dreifach-Chlorphosphor; Dreifach-Bromphosphor wirkt auf den Aethylchloräther erst bei 180° ein, unter Bildung von phosphoriger Säure, Bromäthyl und einem Chlorobromür, für welches Lieben die Formel $C_4H_8ClBr = C_2H_3 . C_2H_5 . ClBr$ berechnet, das aber nicht rein abgeschieden wurde. Analog verhält sich der Methylchloräther gegen Dreifach-Bromphosphor. — Der als Product der Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylchloräther erhaltene *Diäthyläther* (1) liefert mit Jodwasserstoffsäure Jodäthyl und Diäthylojodäthyl :

Diäthyläther Diäthylojodäthyl Jodäthyl

$$\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5)_2\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + 2\,HJ = C_2H_3(C_2H_5)_2J + C_2H_5J + H_2O.$$

Aether der salpetrigen und Salpetersäure.

E. T. Chapman und M. H. Smith (2) haben im Anschlufs an die früheren Angaben (3) das Verhalten der Aether der salpetrigen Säure und Salpetersäure gegen verschiedene Agentien beschrieben. — *Salpetrigs. Amyl* (durch Sättigen von Amylalkohol mit salpetriger Säure und fractionirte Destillation des über geglühtem kohlens. Kali getrockneten Products erhalten (4), von dem constanten Siede-

das Brom mittelst eines Stromes von trockener Kohlensäure in Dampfform dem in einem zweiten Gefäfs befindlichen Phosphor zuzuführen. Wenn letzterer vollkommen gelöst ist, so läfst sich die übergehende Brommenge durch Erwärmen ohne Gefahr vermehren. — (1) Jahresber. f. 1862, 229. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 576; Zeitschr. Chem. 1868, 172; Chem. Centr. 1868, 337; J. pr. Chem. CIV, 349; Bull. soc. chim. [2] X, 261. — (3) Jahresber. f. 1866, 529. — (4) Nach R. T. Tichborne (Laborat. I, 362; Zeitschr. Chem. 1867, 734; Bull. soc. chim. [2] IX, 316) läfst sich salpetrigs. Amyl durch Destillation eines Gemenges von Amylschwefelsäure, Salpeter und Stärkmehl und Rectification des Products über trockenem kohlens. Natron darstellen. Das so erhaltene Präparat soll sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Stickoxyd zersetzen. — Chapman (Laborat. I, 375; Zeitschr. Chem. 1867, 734;

Aether der salpetrigen und Salpetersäure.

punkt 98 bis 99°), zersetzt sich mit Natriummethylat bei halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr in Methylamyläther und salpetrigs. Natron : $\mathrm{ЄH_3NaΘ + Є_5H_{11}NΘ_2 = ЄH_3, Є_5H_{11}Θ + NNaΘ_2}$. — Mit Natriumäthylat entsteht in derselben Weise Aethylamyläther; mit einer Lösung von Kali in Alkohol bilden sich Amylalkohol und Aethylamyläther in je nach der Menge des vorhandenen Wassers wechselnden Verhältnissen. Mit Ammoniak zerfällt es bei 130° in Amylalkohol, Stickstoff und Wasser : $\mathrm{Є_5H_{11}, NΘ_2 + NH_3 = Є_5H_{12}Θ + N_2 + H_2Θ}$. Concentrirte Salzsäure wirkt erst in der Wärme und unvollständig ein; erwärmt man aber das mit salzs. Gas gesättigte salpetrigs. Amyl, so zersetzt es sich in Amylalkohol, Stickoxyd und Chlor : $\mathrm{Є_5H_{11}, NΘ_2 + HCl = Є_5H_{12}Θ + NΘ + Cl}$; bei völliger Abwesenheit von Wasser bildete sich hierbei auch Chloramyl und Chlorsubstitutionsproducte. Mit Bromwasserstoff entsteht Bromamyl : $\mathrm{Є_5H_{11}, NΘ_2 + HBr = Є_5H_{11}Br NHΘ_2}$; mit Jodwasserstoff entwickeln sich keine rothen Dämpfe, wohl aber scheidet sich Jod ab und häufig bildet sich auch Ammoniak; die Reaction verläuft nach der Gleichung $\mathrm{Є_5H_{11}, NΘ_2 + 2HJ = Є_5H_{11}J + NΘ + H_2Θ + J}$ (1). — Eisessig mischt sich mit salpetrigs. Amyl und

Bull. soc. chim. [2] IX, 317) zeigt dagegen, dafs bei diesem Verfahren aufser dem salpetrigs. Amyl sich auch noch andere Producte bilden, und dafs das reine salpetrigs. Amyl selbst bei 115° keine wesentliche Veränderung erleidet. Es absorbirt sehr leicht Stickoxyd und enthält, frisch bereitet, stets etwas von diesem Gas. — (1) Chapman berichtigt auch (in der S. 177 angeführten Notiz) Seine Angaben (Jahresber. f. 1866, 529) über die Zersetzung der Salpetrigsäureäther durch wässerige Jodwasserstoffsäure dahin, dafs nur ein Theil des Stickstoffs in der Form von Stickoxyd austritt, ein anderer aber (in zwei Versuchen etwa $1/3$ der ganzen Menge) in der Form von Ammoniak bei dem Jodwasserstoff zurückbleibt. Auf Salpetersäureäther wirkt nach Demselben concentrirte Jodwasserstoffsäure schwieriger als auf die Salpetrigsäureäther und in der Kälte überhaupt nicht ein. In der Siedehitze erfolgt die Zersetzung (leichter bei der Methyl- als bei der Aethylverbindung)

Aether der salpetrigen und Salpetersäure.

entwickelt beim Kochen damit Anfangs rothe Dämpfe und zuletzt reines Stickoxyd unter Bildung von essigs. Amyl: $C_5H_{11}, NO_2 + C_2H_4O_2 = C_2H_3(C_5H_{11})O_2 + NHO_2$. — Ameisensäure mischt sich nicht mit dem salpetrigs. Amyl und entwickelt damit beim Erhitzen ein Gemenge von Kohlensäure und Stickoxydul, indem gleichzeitig ameisens. Amyl entsteht, wahrscheinlich nach der Gleichung: $2(C_5H_{11}, NO_2) + 4CH_2O_2 = 2CH(C_5H_{11})O_2 + N_2O + 2CO_2 + 3H_2O$. — Beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink löst sich das salpetrigs. Amyl allmälig unter reichlicher Gasentwickelung und Bildung von Valeraldehyd und valerians. Amyl: $2(C_5H_{11}, NO_2) - H_2O = 2C_5H_{10}O + NO + N$ und: $2(C_5H_{11}, NO_2) - H_2O = C_5H_9(C_5H_{11})O_2 + NO + N$. — Zink wirkt in der Siedehitze nur sehr langsam ein, indem unter stetiger Entwickelung von Stickoxyd Zinkamylat sich bildet: $C_5H_{11}, NO_2 + Zn = C_5H_{11}ZnO + NO$. — Durch Natrium wird das salpetrigs. Amyl Anfangs nur langsam zersetzt; bald wird aber die Reaction so stürmisch, dafs häufig eine Explosion eintritt; bei geeigneter Verdünnung mit Aether verläuft der Procefs ruhiger und es entwickelt sich dann bei überschüssigem Natrium fast reiner Stickstoff, im umgekehrten Fall hauptsächlich Stickoxydul; aufserdem entsteht Natriumamylat und Natron, aber kein oder nur wenig salpetrigs. Natron: $C_5H_{11}, NO_2 + 3Na = C_5H_{11}NaO + Na_2O + N$ und $2(C_5H_{11}, NO_2) + 4Na = 2C_5H_{11}NaO + Na_2O + NO$.

Salpeters. Amyl erhält man nach Chapman und Smith am einfachsten in folgender Weise. 150 CC. eines durch Kochsalz und Eis abgekühlten Gemisches von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) und 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure werden unter fortwährendem Umrühren und

ebenfalls unter Bildung von Stickoxyd, Ammoniak und der Jodverbindung des Alkoholradicals.

Aether der salpetrigen und Salpetersäure.

mittelst eines auf den Boden des Gefäſses reichenden Trichters allmälig mit 50 CC. Amylalkohol gemischt. Ohne sichtbare Einwirkung scheidet sich auf der Säure eine ölige Schicht von salpeters. Amyl ab, welches durch Waschen mit verdünnter Kalilauge und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren rein erhalten wird. Es siedet constant bei 147 bis 148°, hat bei 7 bis 8° genau das spec. Gew. des Wassers, ist aber unterhalb dieser Temperatur schwerer und oberhalb derselben leichter. Das Einathmen des Dampfs bewirkt mehrstündigen Kopfschmerz und Unruhe. Es ist völlig unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in concentrirter Ameisensäure, Salzsäure, kalter Schwefelsäure und Salpetersäure und wird durch Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure auch in der Siedehitze nicht angegriffen. Bei seinem Siedepunkt löst es eine beträchtliche Menge Schwefel, so wie auch Phosphor; wird die Lösung des letzteren aber einige Zeit im Sieden erhalten, so erfolgt unter Schwärzung der Flüssigkeit eine dumpfe Explosion. Fünffach-Chlorphosphor löst sich darin in der Siedehitze und krystallisirt beim Erkalten unverändert, bei längerem Kochen tritt indessen explosive Zersetzung ein. Dreifach - Chlorphosphor wirkt auch bei stundenlangem Sieden nicht ein; Phosphoroxychlorid entwickelt aber damit reichlich Salzsäure, unter gleichzeitiger Bildung von unerträglich riechenden gechlorten Substitutionsproducten. Gegen Natriummethylat und alkoholische Kalilösung verhält es sich analog wie das salpetrigs. Amyl; Natrium wird in gut abgekühltem salpeters. Amyl Anfangs stark glänzend, dem Silber ähnlich, schlieſslich von der Farbe und dem Aussehen des Goldes; erst beim Erwärmen tritt eine sehr heftige, jedoch nicht explosive Reaction ein, indem Natriumamylat und salpetrigs. Natron entstehen: $\Theta_5H_{11}, N\Theta_3 + 2Na = \Theta_5H_{11}Na\Theta + NNa\Theta_2$. Ist das salpeters. Amyl mit dem gleichen Volum Aether verdünnt,

so tritt mit Natrium schon in der Kälte eine sehr heftige Reaction ein.

Salpeters. Aethyl kann nach Chapman und Smith in analoger Weise wie das salpeters. Amyl dargestellt werden und es verhält sich wie dieses gegen Säuren und Chlorphosphor; es löst ebenfalls Schwefel und Phosphor und zerfällt mit essigs. Kali in essigs. Aethyl und salpeters. Kali; mit Natrium entsteht, wenn die Zersetzung einmal eingeleitet ist, Natriumäthylat und salpetrigs. Natron. — *Salpeters. Methyl* gleicht in seinem Verhalten der Aethylverbindung; es läfst sich unverändert über Natrium abdestilliren und wird davon erst zersetzt, wenn beide in verschlossenen Gefäfsen und bei Gegenwart von Aether erhitzt werden.

Aether der Arsensäure.

J. M. Crafts (1) hat die Aethyläther der Arsensäure und arsenigen Säure dargestellt. *Arsens. Aethyl*, $As(\Theta_2H_5)_3\Theta_4$, erhält man leicht durch etwa 20stündiges Erhitzen eines kleinen Ueberschusses von arsens. Silber mit Jodäthyl, welches mit 2 Vol. Aether gemischt ist, auf 120°. Bei einem Ueberschufs an Jodäthyl bildet sich Arsenjodür unter Freiwerden von Jod. Der in Aether gelöste Röhreninhalt wird in einem Strom von Kohlensäure auf 100° erhitzt und der Rückstand unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen. Das arsens. Aethyl siedet unter 60 Millimeter Druck bei 148 bis 153° ohne Zersetzung, unter gewöhnlichem Druck bei 235 bis 238°, aber gegen Ende der Destillation zersetzt sich ein kleiner Theil, indem Arsensäure zurückbleibt. Es hat das spec. Gew. 1,3264 bei 0° und 1,3161 bei 8°,8, mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnifs und verhält sich in dieser Lösung gegen Reagentien wie Arsensäure. — Beim Erhitzen von trockener Arsensäure mit kiesels. Aethyl erfolgt unterhalb 220° keine Einwirkung;

(1) Compt. rend. LXIV, 700; Bull. soc. chim. [2] VIII, 206; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 218; Zeitschr. Chem. 1867, 305; J. pr. Chem. CII, 96 Chem. Centr. 1868, 56.

Aether der Arsensäure. zwischen 220 und 230° scheidet sich gallertartige Kieselsäure ab, beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Aethylen und beim Erhitzen des Röhreninhalts geht zuerst viel gewöhnlicher Aether und dann eine Flüssigkeit über, die hauptsächlich aus arsenigs. Aethyl zu bestehen scheint. — Arsenige Säure wirkt dagegen bei 220° auf kiesels. Aethyl ein, indem unter Abscheidung von Kieselsäure fast die theoretische Menge von *arsenigs. Aethyl*, $As(C_2H_5)_3O_3$, entsteht. Es destillirt ohne Zersetzung bei 166 bis 168°; die Dampfdichte (ber. 7,267) wurde gefunden bei 209°,5 zu 7,615, bei 213° zu 7,608, bei 233° zu 7,199, bei 267° zu 7,389; das spec. Gew. ist bei 0° = 1,224. Mit Wasser zersetzt es sich augenblicklich unter Ausscheidung von arseniger Säure. Das arsenigs. Aethyl bildet sich auch bei der Einwirkung von arsenigs. Silber auf Jodäthyl, und zwar erhält man mit dem gelben, 2 Atome Silber enthaltenden arsenigs. Salz den normalen Aether mit 3 Atomen Aethyl. — Wolframsäure wirkt bei 16 stündigem Erhitzen mit kiesels. Aethyl nur theilweise ein, indem neben Aldehyd und einem gasförmigen Körper blaues Wolframoxyd entsteht. Antimonige Säure zersetzt das kiesels. Aethyl erst bei 340° unter Entwickelung von Gasen, welche die Zertrümmerung der Röhre verursachen.

Aether der Borsäure. H. Schiff (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung die Darstellung und das Verhalten der Aether der Borsäure beschrieben, über welche nach vorläufigen Mittheilungen schon früher (2) berichtet wurde. — Bei einer Prüfung der Angabe von Nicklès (3) über die Einwirkung von salzs. Gas auf eine alkoholische Lösung von Borsäure fand Schiff (4), dafs bei der Destillation des Gemisches keine Verbindung von Chlorbor mit Aether, sondern bors. Aethyl, neben Alkohol, Chloräthyl und Salz-

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 154. — (2) Jahresber. f. 1865, 462; f. 1866, 492. — (3) Jahresber. f. 1863, 126. — (4) Bull. soc. chim. [2] VIII, 100.

säure übergeht; eben so zerfällt Chlorbor in Berührung mit Alkohol in bors. Aethyl und Salzsäure. Für die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor und Dreifach-Chlorantimon auf bors. Aethyl und des Dreifach-Chlorantimons auf Alkohol giebt Schiff die Gleichungen :

Bors. Aethyl

$$2\,Bo(\Theta_2H_5)_3\Theta_3 + 2\,PCl_5 = 2\,P\Theta Cl_3 + 4\,\Theta_2H_5Cl + 2\,Bo(\Theta_2H_5)\Theta_2$$

$$2\,Bo(\Theta_2H_5)\Theta_2 + PCl_5 = P\Theta Cl_3 + 2\,\Theta_2H_5Cl + Bo_2\Theta_3.$$

$$2\,Bo(\Theta_2H_5)_3\Theta_3 + SbCl_3 = Sb\Theta Cl + 2\,\Theta_2H_5Cl + (\Theta_2H_5)_2\Theta + 2\,Bo(\Theta_2H_5)\Theta_2.$$

Alkohol

$$4\,\Theta_2H_6\Theta + SbCl_3 = Sb\Theta Cl + 2\,\Theta_2H_5Cl + (\Theta_2H_5)_2\Theta + 2\,H_2\Theta.$$

Siliciumameisensäureäther.

C. Friedel und A. Ladenburg (1) haben bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Siliciumchloroform (S. 200) einen neuen Kieselsäureäther erhalten. Zur Darstellung desselben läfst man 3 Mol. vollkommen wasserfreien, über Natriumäthylat destillirten und einige Zeit mit normalem Kieselsäureäther erhitzten Alkohol tropfenweise zu einem Mol. der Chlorverbindung fliefsen, die in einem langhalsigen Kolben enthalten ist, erwärmt nach beendigter Zersetzung gelinde zur Verjagung der Salzsäure und unterwirft das Product der Destillation. War dem Siliciumchloroform Siliciumchlorid beigemischt, so entsteht gleichzeitig normaler Kieselsäureäther, der durch fractionirte Destillation abzuscheiden ist. Die Zusammensetzung des Aethers, welchen die genannten Chemiker wegen der Analogie mit dem Ameisensäureäther von Kay als dreibasischen Siliciumameisensäureäther bezeichnen, entspricht der Formel $SiH(\Theta_2H_5)_3\Theta_3$; seine Bildung erfolgt nach der Gleichung :

$$SiHCl_3 + 3\,\Theta_2H_6\Theta = \left.\begin{matrix}SiH'''\\ 3\,\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3\,HCl.$$

Er bildet eine farblose sehr hygroscopische, bei 134° siedende Flüssigkeit von angenehmem, an normalen Kieselsäureäther erinnernden Geruch; der Dampf verpufft in Berührung

(1) In der S. 200 angeführten Abhandlung.

mit Luft. Durch Wasser wird der Aether langsam, durch Ammoniak und Kali rasch und unter heftiger Wasserstoffentwickelung zerlegt. Mit Natrium zerfällt er nach der Gleichung $4 SiH(C_2H_5)_3O_3 = SiH_4 + 3 Si(C_2H_5)_4O_4$ in normalen Kieselsäureäther und Siliciumwasserstoff, welcher letztere gasförmig entweicht (vgl. S. 201). Die Wirkungsweise des Natriums, das bei dieser Reaction nicht oder nur spurweise angegriffen wird, ist nicht aufgeklärt; es kann nicht durch Platinmohr ersetzt werden.

Siliciummercaptan.

Das von Pierre (1) durch Zersetzung eines Gemenges von Schwefelwasserstoff und Chlorsiliciumdampf in der Rothglühhitze erhaltene Siliciumchlorosulfür $SiCl_2S$, enthält nach einer sorgfältigen Untersuchung von C. Friedel und A. Ladenburg (2) Wasserstoff und ist ein Siliciummercaptan oder ein Siliciumchlorosulfhydrat von der Formel $\left.\begin{matrix}SiCl_3\\H\end{matrix}\right\}S$, dessen Bildung der Gleichung $SiCl_4 + H_2S = SiCl_3HS + HCl$ entspricht. Es ist eine farblose, bei 96° siedende Flüssigkeit, die nach Schwefelwasserstoff und Chlorsilicium riecht und an feuchter Luft rasch unter Bildung von Kieselsäure, Salzsäure und Schwefel sich zersetzt. Mit absolutem Alkohol bildet sich kiesels. Aethyl, $Si(C_2H_5)_4O_4$, indem wie es scheint der nicht rein abzuscheidende Körper $Si(C_2H_5)_3HO_3S$ als intermediäres Product auftritt. Mit trockenem Brom zersetzt sich das Siliciummercaptan unter starker Entwickelung von Bromwasserstoff und Bildung von *Siliciumchlorobromür*, $SiCl_3Br$, nach der Gleichung:

Siliciummercaptan				Siliciumchlorobromür				
$SiCl_3HS$	+	3 Br	=	$SiCl_3Br$	+	BrS	+	HBr.

Das von dem Bromschwefel durch Destillation getrennte Siliciumchlorobromür ist eine farblose, an der Luft rauchende

(1) Jahresber. f. 1847/48, 401. — (2) Compt. rend. LXIV, 1295; Bull. soc. chim. [2] VII, 472; Instit. 1867, 235; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 179; Zeitschr. Chem. 1867, 452; Chem. Centr. 1867, 573 (auch 791); Chem. News XVI, 126.

Flüssigkeit von dem Siedep. 80° und der Dampfdichte 7,42 (gef. 7,25). Mit Wasser zerfällt es in Kieselsäure, Chlor- und Bromwasserstoff. Man erhält das Siliciumchlorobromür auch durch längeres Erhitzen von Siliciumchloroform (S. 200) mit Brom auf 100° und fractionirte Destillation des Products. — Aethylmercaptan zerfällt nach Friedel und Ladenburg bei der Einwirkung von Brom, analog wie das Siliciummercaptan, in Bromäthyl, Bromschwefel und Bromwasserstoff, nach der Gleichung: $G_2H_6S + 3Br = G_2H_5Br + BrS + HBr$. — Leitet man den Dampf von Chlorschwefel über erhitztes Silicium, so bildet sich unter Erglühen Chlorsilicium, während reiner Schwefel abgeschieden wird.

Aethylpyrophosphorsäure.

Phosphorsäureanhydrid wirkt, nach G. Dilling (1), bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Zinkäthyl ein. Erhitzt man jedoch das Gemisch längere Zeit auf 140°, so bildet sich neben anderen Producten äthylpyrophosphors. Zink. Das Barytsalz dieser Säure entspricht der Formel $P_2(G_2H_5)_2Ba_2\Theta_6$.

Aethylschweflige Säure.

Eine Mischung von schwefels. Aethyl mit etwas mehr als 2 Aeq. Jodäthyl verwandelt sich, nach A. Claus (2), in Berührung mit granulirtem Zink beim mehrtägigen Stehen oder beim Erwärmen im Wasserbade in eine dunkelgrüne feste harzartige Masse, welche bei vorsichtigem Vermischen mit kaltem Wasser und etwas Aether unter Gasentwickelung und Abscheidung von Zinkoxydhydrat sich zersetzt. Die wäserige Lösung enthält nur Jodzink, schwefels. und etwas schwefligs. Zink; die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten unter 100° eine braune ölige Flüssigkeit, welche beim Kochen mit (nicht überschüssigem) Barytwasser neben schwefels. Baryt ein in Wasser lösliches krystallinisches Barytsalz giebt von der Zusammensetzung

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 266; Bull. soc. chim. [2] VIII, 98. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 228; Zeitschr. Chem. 1867, 180; Chem. Centr. 1867, 815; Bull. soc. chim. [2] VIII, 481.

des von Wischin (1) untersuchten äthylschwefligs. Baryts, $S(C_2H_5)BaO_2$. Silberlösung giebt mit diesem Salz einen käsigen, beim längeren Kochen metallisches Silber abscheidenden Niederschlag.

Aetherschweflige Säure.

R. Warlitz (2) hat, wie schon im vorigen Jahresbericht S. 497 kurz erwähnt wurde, die von Endemann (3) vergeblich gesuchte, mit der Aethylschwefelsäure isomere ätherschweflige Säure, $C_2H_6SO_3$, durch Einwirkung von Kalilauge auf schwefligs. Aethyl bei niederer Temperatur erhalten. Zur Darstellung gröfserer Mengen von schwefligs. Aethyl läfst Warlitz 180 Grm. absoluten Alkohol bei 60° tropfenweise in 500 Grm. Halb-Chlorschwefel (durch Destillation von Schwefel in einem trockenen Chlorstrom bereitet) einfliefsen. Wenn mit dem Zusatz der letzten Antheile des Alkohols die Anfangs reichliche Abscheidung von Schwefel geringer wird und die Flüssigkeit nur noch schwach nach Chlorschwefel riecht, destillirt man den noch eine Stunde lang auf 60° erwärmten Retorteninhalt unter Auffangung des über 150° übergehenden Theils. Zur Entfernung von etwas Chlorschwefel wird das Destillat mit etwas absolutem Alkohol versetzt und nach längerem Stehen mehrmals rectificirt. Man erhält so 120 Grm. reines schwefligs. Aethyl. Zur Gewinnung des *ätherschwefligs. Kali's*, $C_2H_5KSO_3$, fügt man zu einer abgewogenen Menge des schwefligs. Aethyls nach und nach und bei anfänglicher guter Abkühlung durch Eiswasser die äquivalente Menge von reinem, in 5 Th. Wasser gelöstem Kalihydrat (4). Wenn nach einigen Tagen die oben aufschwimmende Schicht von schwefligs. Aethyl verschwunden ist, wird die Flüssig-

(1) Jahresber. f. 1866, 496. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 72; Zeitschr. Chem. 1867, 588; Chem. Centr. 1868, 85; Bull. soc. chim. [2] IX, 143; Ann. ch. phys. [4] XII, 492. — (3) Jahresber. f. 1866, 498. — (4) Weingeistiges Ammoniak zersetzt, nach Warlitz, das schwefligs. Aethyl erst bei 100° unter Bildung von schwefligs. Ammoniak; wässeriges Ammoniak bewirkt die Zersetzung erst bei 140°, ätherisches Ammoniak noch nicht bei 150°.

Aetherschweflige Säure.

keit mit Kohlensäure gesättigt, im leeren Raum eingetrocknet und der Rückstand warm mit 90procentigem Alkohol behandelt. Das beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibende Salz ist nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein. Es löst sich leicht in Wasser und heifsem 90procentigem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem absolutem Alkohol und krystallisirt daraus in weichen atlasglänzenden Schuppen. Frisch bereitet ist es geruchlos, aber nach einiger Zeit entwickelt es den Geruch nach Schwefeläthyl und die wässerige Lösung enthält dann schwefels. Salz. Beim Erhitzen verkohlt es leichter als das isomere äthylschwefels. Salz, unter Entwickelung eigenthümlich riechender Dämpfe von flüchtigen Schwefelverbindungen. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt trübt es sich, bei einer Temperatur wo das äthylschwefels. Salz unverändert bleibt, unter Ausscheidung von Oeltröpfchen und unter Verbreitung des Geruchs nach Mercaptan. Jodstärkepapier wird von den Dämpfen gebläut. Mit Cyankalium gemengt, verbreitet es den Geruch nach Cyanäthyl, was mit dem äthylschwefels. Kali nicht der Fall ist. — A. Wurtz (1) stellt zur Erklärung der Isomerie beider Säuren die nachstehenden Formeln auf :

Schweflige Säure	Schwefligs. Aethyl
$H\Theta{-}\overset{''}{S}{-}\Theta{-}\Theta H$	$Ɵ_2H_5\Theta{-}\overset{''}{S}{-}\Theta{-}\Theta Ɵ_2H_5$.
Aethylschweflige Säure*)	Aetherschweflige Säure
$Ɵ_2H_5\Theta{-}\overset{''}{S}{-}\Theta{-}\Theta H$	$HO{-}\overset{''}{S}{-}\Theta{-}\Theta Ɵ_2H_5$.

*) Oxydationsproduct des Mercaptans; Aethylschwefelsäure nach Kolbe.

Nach C. Graebe (2) entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligs. Kali das Kalisalz der Aethylschwefelsäure (3), $Ɵ_2H_5$, $S\Theta_3H$. Die Reaction, welche all-

(1) Ann. ch. phys. [4] XII, 494. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 37. — (3) Aethylschwefelsäure = bisherige äthylschweflige Säure; vgl. Jahresber. f. 1866, 497. — Graebe nimmt an, dafs die beiden Wasserstoffatome im Schwefligsäure- und Schwefelsäurehydrat nicht gleichwerthig sind, wie die Formeln

gemein mit den Chloriden und Jodiden der Alkoholradicale erfolgt, entspricht der Gleichung $\Theta_2H_5J + S\Theta_3K_2 = \Theta_2H_5, S\Theta_3K + KJ$.

Auf theoretische Betrachtungen von H. Kolbe (1) über Aetherschwefelsäuren und ätherschweflige Säuren können wir hier nur hinweisen.

Isäthionsäure.

Isäthionsäure bildet sich, nach Th. Meves (2), wenn ein Gemisch von entwässertem ätherschwefels. Baryt und dem gleichen Gewicht wasserfreier Schwefelsäure, nach Beendigung der ersten heftigen Reaction, noch so lange auf dem Wasserbad erhitzt wird, bis die überschüssige Säure entfernt ist. Man trägt nun die zähe schwarze Masse in Wasser ein, kocht einige Stunden, um etwa unzersetzt gebliebenes ätherschwefels. Salz zu zersetzen, neutralisirt mit kohlens. Baryt und verdampft das Filtrat zur Trockne. Durch Zersetzen des Rückstandes mit zweifach-kohlens. Kali, Verdampfen des Filtrats und Behandeln der Salzmasse mit heifsem Alkohol erhält man reines isäthions. Kali, $\Theta_2H_5KS\Theta_4$. — Aus der Isäthionsäure bildet sich die entsprechende zweibasische (mit der Aethionsäure isomere) Oxyäthylendisulfonsäure, nach der Gleichung :

Isäthionsäure				Oxyäthylendisulfonsäure
$\Theta_2H_6S\Theta_4$	+	$S\Theta_3$	=	$\Theta_2H_6S_2\Theta_7$.

Man erwärmt trockenes isäthions. Kali mit etwa 3 Th. stark rauchender Schwefelsäure etwa 2 Stunden lang im Wasserbade, neutralisirt die verdünnte Lösung mit gepul-

Schweflige Säure	Schwefelsäure
$H(S\Theta_2, \Theta H)$	$H\Theta(S\Theta_2, \Theta H)$

andeuten. Die von Warlitz (S. 556) beschriebene ätherschweflige Säure hat nach Graebe die der Formel $H, S\Theta_2, \Theta\Theta_2H_5$ entsprechende Constitution. Für die Säure $\Theta_2H_5, S\Theta_3H$ schlägt Derselbe die Bezeichnung *Aethensulfosäure* vor; die Säure $\Theta_2H_4(S\Theta_3H)_2$ ist dann *Aethendisulfosäure*. — (1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 64; Chem. Centr. 1868, 81. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 196; Zeitschr. Chem. 1867, 592; Chem. Centr. 1868, 234; Bull. soc. chim. [2] IX, 472; Ann. ch. phys. [4] XIII, 477.

Isäthionsäure.

vertem Witherit und zersetzt den Salzrückstand mit kohlens. Kali. Das in Wasser aber nicht in Alkohol lösliche Kalisalz, $C_2H_4K_2S_2O_7$, krystallisirt beim Verdampfen in büschelförmig gruppirten Nadeln, welche erst oberhalb 300° sich zersetzen. Das Barytsalz, $C_2H_4Ba_2S_2O_7$, krystallisirt dem Kalisalz ähnlich und ist ebenfalls in Wasser leichtlöslich und in Alkohol unlöslich. Das Silbersalz ist sehr leicht zersetzbar. Die aus dem Kalisalz durch Zersetzen mit der theoretischen Menge von Schwefelsäure und Ausziehen des eingetrockneten Gemisches mit absolutem Alkohol erhaltene freie Oxyäthylendisulfonsäure ist ein dickflüssiges, nicht krystallisirbares Liquidum.

Trockenes Aethylen wird nach E. Baumstark (1) von Schwefelsäureoxychlorür (2) unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Salzsäure absorbirt; unterstützt man zuletzt die Einwirkung durch Erwärmen auf 88°, so bleibt ein braunes dickes Oel, das nach einiger Zeit erstarrt und bei der Behandlung mit Wasser die Anhydride der Isäthionsäure und einer neuen Säure, so wie diese Säuren selbst liefert. Das *Isäthionsäureanhydrid*, $C_2H_4SO_3$, bildet weifse, oberhalb 240° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die beim Erhitzen mit Wasser in Isäthionsäure übergehen. Das neue Anhydrid, $C_2H_6SO_5$, bildet zu einer faserigen zähen Masse eintrocknende Flocken, die oberhalb 140° ohne zu schmelzen sich zersetzen. Die diesem Anhydrid entsprechende Säure, $C_2H_8SO_6$, ist ein beim Stehen krystallinisch werdender Syrup; das Ammoniaksalz, $C_2H_7(NH_4)SO_6$, und das Barytsalz, $C_2H_7BaSO_6$, krystallisiren in Nadeln. — Beim anhaltenden Einleiten von Aethylen in abgekühltes Schwefelsäureoxychlorür entsteht ein bernsteingelbes, penetrant riechendes, nicht destillirbares Oel; es zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure, Salzsäure,

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 566; Bull. soc. chim. [2] IX, 221. — (2) Jahresber. f. 1866, 285.

Chloräthyl und ein nach Senföl riechendes Oel, $C_2H_5SO_3Cl$, von dem Siedepunkt 154°. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sich dieses Oel in Schwefelsäure, Salzsäure und Chloräthyl, mit absolutem Alkohol entsteht auch Aethylschwefelsäure und Aether. An der Luft verliert es nach und nach den penetranten Geruch und es bilden sich zwei Schichten, deren untere neben Schwefelsäure auch Chlor enthält, die obere ist ein dickflüssiges nicht destillirbares Oel, $C_4H_{10}SO_5$, welches mit Wasser bei 100° in Isäthionsäure übergeht. Mit trockenem Ammoniak verwandelt sich das Oel $C_2H_5SO_3Cl$ in eine feste Masse, die neben Salmiak eine zerfliefsliche, in grofsen Tafeln krystallisirende Verbindung, $C_2H_7NSO_3$, enthält. Diese letztere entwickelt mit Kali Ammoniak und Aethylamin, unter gleichzeitiger Bildung von äthions. Salz.

Aethylisäthionsäure.

Läfst man, nach J. Y. Buchanan (1), eine verdünnte Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol auf Chloräthylschwefelsäurechlorid, $C_2H_4ClSO_2$, Cl, einwirken, bis die Flüssigkeit eine alkalische Reaction angenommen hat, so setzen sich aus der noch heifs vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirten Flüssigkeit weifse, zerfliefsliche, in kaltem absolutem Alkohol wenig lösliche Krystalle ab, welche aus *äthylisäthions. Natron*, $C_2\begin{cases}H_4\\C_2H_5O\end{cases} . SO_2 . ONa$, bestehen. — Beim Erhitzen dieses Salzes mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° bildet sich, neben Jodäthyl, eine Säure, von der noch festzustellen bleibt, ob sie Isäthion- oder Aethylschwefelsäure ist.

Aethylen-, Propylen- u. Amylen-Platinchlorür.

K. Birnbaum (2) hat das Zeise'sche Kaliumäthylenplatinchlorür von Neuem analysirt und auch die entspre-

(1) Compt. rend. LXV, 417; Bull. soc. chim. [2] VIII, 437; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 378; Zeitschr. Chem. 1867, 700; Chem. Centr. 1868, 187. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 67; Zeitschr. Chem. 1867, 388, 518; Chem. Centr. 1868, 680; J. pr. Chem. CIV, 381; Bull. soc. chim. [2] VIII, 339; IX, 63; Ann. ch. phys. [4] XIV, 452.

Aethylen-, Propylen- u. Amylen-Platinchlorür.

chenden Verbindungen des Propylens und Amylens dargestellt. Aethylengas wird von einer Lösung von Platinchlorür in concentrirter Salzsäure beim Schütteln oder unter dem Druck einer etwa 6 Zoll hohen Quecksilbersäule zu einer anfänglich weinrothen, dann braunrothen, eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers absetzenden Flüssigkeit absorbirt, aus welcher nach dem Zusatz von Chlorkalium beim Verdampfen über Aetzkalk und Schwefelsäure zuerst rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür, dann citronengelbe Krystalle von *Kaliumäthylenplatinchlorür*, $C_2H_4, PtCl_2, KCl + H_2O$ (1), anschiefsen. Die Bildung dieser Salze aus den Alkoholen läfst sich durch die Gleichung $PtCl_4 + 2 C_2H_6O = C_2H_4PtCl_2 + C_2H_4O + H_2O + 2 HCl$ ausdrücken. — Mit Propylen erhält man nach dem gleichen Verfahren das in gelben tafelförmigen Krystallen anschiefsende *Kaliumpropylenplatinchlorür*, $C_3H_6, PtCl_2, KCl + H_2O$. — Amylen wirkt auf eine Lösung von Platinchlorür in wässeriger Salzsäure nicht ein; in weingeistiger Lösung bildet sich zwar eine Verbindung, aber die auf Zusatz von Chlorkalium entstehenden Krystalle sind sehr leicht zersetzbar. Kocht man dagegen eine Lösung von Platinchlorid in Amylalkohol längere Zeit und schüttelt dann die braune Flüssigkeit mit Chlorkalium, so scheidet sich aus der wässerigen Schichte *Kaliumamylenplatinchlorür*, $C_5H_{10}, PtCl_2, KCl + H_2O$, als krystallinische Masse ab, die aus warmem Wasser in gelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen anschiefst. Unter dem Mikroscop zeigt diese Verbindung dieselbe Form wie das Aethylensalz; sie wird aber beim längeren Kochen der wässerigen Lösung in Amylen, Platinchlorür und Chlorkalium zersetzt. — Kocht man eine Lösung von Platinchlorid in Methylalkohol, so bildet sich zwar Platinchlorür, aber keine entsprechende Methylenverbindung.

(1) Vgl. die Analyse dieses Salzes von Griefs und Martius (Jahresber. f. 1861, 648).

Bromäthylen, -propylen u. -amylen.

Nach E. Linnemann (1) werden die einfach gebromten Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-1}Br$ durch mehrstündiges Erhitzen mit essigs. Quecksilberoxyd, Eisessig und Wasser sämmtlich unter Bildung von Bromquecksilber und theilweiser Reduction des essigs. Quecksilbers zu Oxydulsalz oder Metall zersetzt (2). *Monobromäthylen*, C_2H_3Br, liefert bei diesem Oxydationsprocefs neben braungefärbten Substanzen nur Essigsäure (zuerst Aldehyd), deren Bildung durch die quantitative Bestimmung der ursprünglich und zuletzt vorhandenen Menge festgestellt wurde, aber weder Aceton noch einen anderen neutralen ätherartigen Körper (vgl. S. 563). *Monobrompropylen*, C_3H_5Br, bildet bei gleicher Behandlung ebenfalls Essigsäure und, wie Linnemann schon früher angegeben hatte (3), Aceton, dieses aber nur in geringer Menge (bei einem Versuch wurden aus 8 Grm. Brompropylen 0,40 Grm. Aceton und 5,40 Grm. Essigsäure erhalten). *Monobromamylen*, C_5H_9Br, giebt kleine Mengen eines zwischen 90 und 100° siedenden, mit saurem schwefligs. Natron nicht verbindbaren Ketons von der Zusammensetzung des Propions, $C_5H_{10}O$, wider Erwarten aber weder Baldriansäure noch Propionsäure neben Essigsäure, sondern nur die letztere, vielleicht mit Spuren einer kohlenstoffreicheren Säure. Linnemann nimmt auf Grund dieser Thatsachen an, dafs alle einfach gebromten Homologen des Aethylens durch essigs. Quecksilberoxyd, wenn auch nur zu einem kleinen Theil, in Ketone von gleichem Kohlenstoffgehalt verwandelt werden, nach der allgemeinen Gleichung :

$$2(C_nH_{2n-1}Br) + Hg_2O + H_2O = 2HgBr + 2C_nH_{2n}O,$$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 347; J. pr. Chem. CIII, 186; Zeitschr. Chem. 1868, 57; Chem. Centr. 1868, 350; Ann. ch. phys. [4] XIII, 499; Bull. soc. chim. [2] IX, 477. — (2) Das Erhitzen geschah in geschlossenen Röhren im Wasserbade. Beispielsweise wurden je 10 Grm. Monobrompropylen mit 40 Grm. Quecksilberoxyd, 65,7 Grm. Essigsäure und 20 Grm. Wasser behandelt, nachdem das Quecksilberoxyd unter Erwärmen zuerst in der Säure gelöst war. — (3) Jahresber. f. 1866, 308.

Bromäthylen, -propylen u. -amylen.

und dafs sich die gebromten Kohlenwasserstoffe als die Bromüre der Ketone betrachten lassen.

Beim Erhitzen von Bromvinyl (Monobromäthylen) mit essigs. Quecksilberoxyd auf 100° bildet sich, nach C. Saytzeff und Glinsky (1), neben Essigsäure eine Verbindung von Aldehyd mit Quecksilberbromür, $C_2H_4O + 2Hg_2Br$, nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Bromvinyl}}{2\,C_2H_3Br} + 4\,C_2H_3HgO_2 + 4\,H_2O = \underset{\text{Aldehyd-Bromquecksilber}}{C_2H_4O,\ 2\,Hg_2Br} + \underset{\text{Essigsäure}}{5\,C_2H_4O_2} + H_2O.$$

Das Aldehydbromquecksilber scheidet sich bei der Reaction als weifser amorpher Niederschlag aus, der an der Luft unter Freiwerden von Aldehyd braun wird. — In unterchloriger Säure löst sich das Bromvinyl bei guter Abkühlung unter Bildung eines in Wasser sehr leicht löslichen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen Products, welches vielleicht aus einem Gemisch von gechlortem und gebromtem Aldehyd besteht. Mit Chlorvinyl und unterchloriger Säure entstand einfach-gechlorter Aldehyd, C_2H_3ClO, als neutrale, ölartige, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche an der Luft in Chloressigsäure überging.

Glycolchlorhydrin.

Butlerow (2) empfiehlt, nach Versuchen von H. Lohmann, die nachstehenden Modificationen des bisweilen versagenden Carius'schen Verfahrens (3) zur Darstellung des Glycolchlorhydrins (Aethylenoxychlorids). Glasballons von 30 oder mehr Liter Inhalt werden über Wasser mit Aethylen gefüllt. Zur Bereitung der unterchlorigen Säure verwendet man frisch gefälltes, nicht getrocknetes Quecksilberoxyd, dessen Wasser-, bezw. Oxydgehalt durch einen vorläufigen Versuch ermittelt ist (10 Th. des durch Absetzenlassen erhaltenen feuchten Gemenges enthalten etwa 4 Th. Oxyd). Auf jedes Liter Aethylen werden 4 Grm.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 675; Bull. soc. chim. [2] IX, 474. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 40; Zeitschr. Chem. 1867, 368; Chem. Centr. 1868, 656; Bull. soc. chim. [2] VIII, 269. — (3) Jahresber. f. 1863, 490.

(trocken berechnet) Quecksilberoxyd mit so viel Eis und Wasser gemengt, dafs auf 1 Th. Oxyd 15 Th. Wasser kommen, und in diese in Eiswasser stehende Mischung im Dunkeln und unter fortwährendem Umschütteln langsam Chlor eingeleitet, bis das Oxyd nahezu verschwunden ist. Man fügt nun noch halb so viel Quecksilberoxyd zu, als anfänglich genommen wurde, und giefst das Ganze rasch in die mit Aethylen gefüllten, gut verschliefsbaren Ballons. Nach 70 bis 80 stündigem Stehen im Dunkeln verdünnt man die Mischung mit Wasser, filtrirt, fügt eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefligs. Natron zu, bis der Ueberschufs von unterchloriger Säure zerstört ist und destillirt dann, so lange das Destillat noch einen süfsen Geschmack zeigt. Durch Sättigen mit Kochsalz, Schütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren wird das Glycolchlorhydrin aus dem Destillat abgeschieden. Aus 1 Liter Aethylen erhält man so 1 Grm. (etwa $^1/_3$ der theoretischen Menge) an rohem Product.

Glycoljodhydrin.

Glycoljodhydrin (Aethylenoxyjodid), $\mathrm{C_2H_5J\Theta}$, erhält man nach A. Butlerow und M. Ossokin (1), wenn man das Chlorhydrin, $\mathrm{C_2H_5Cl\Theta}$, mit einem grofsen Ueberschufs an feingepulvertem Jodkalium 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Bringt man nun die Masse mit gerade so viel Wasser zusammen, als zur Lösung der Salze erforderlich ist, so scheidet sich ein schweres, von freiem Jod schwarz gefärbtes Oel ab, welches nach dem Waschen mit kohlens. oder schwefligs. Alkali und Trocknen über entwässertem Glaubersalz der Destillation im luftleeren Raum unterworfen wird, wo zuerst Wasser, dann reines Aethylenjodhydrin übergeht. Es ist ein schweres, nicht unzersetzt flüchtiges Liquidum, welches in Wasser ziemlich löslich ist und aus der Lösung durch kohlens. Kali ziemlich vollständig aus-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 257; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 680; Chem. Centr. 1868, 742; Bull. soc. chim. [2] IX, 468; vorläuf. Anz. Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 42; Zeitschr. Chem. 1867, 369; Chem. Centr. 1868, 463; Bull. soc. chim. [2] VIII, 207.

Glycoljodhydrin.

geschieden wird; es riecht eigenthümlich, an Jodmethylen erinnernd und schmeckt brennend süfs. Bei der Einwirkung von Zinkmethyl oder -äthyl treten die durch die nachstehenden Gleichungen angedeuteten Umsetzungen ein :

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}\Theta + R_2Zn = \left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(RZn)'\end{matrix}\right\}\Theta + RH$$

$$\text{II.}\quad 2\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(RZn)'\end{matrix}\right\}\Theta + R_2Zn = 2\left.\begin{matrix}C_2H_4R\\(RZn)\end{matrix}\right\}\Theta + ZnJ_2.$$

Die der ersten Gleichung entsprechende Reactionsphase ist sehr heftig und wird am besten unter einer Schicht Benzol bewirkt. Das starre weifse Product entwickelt mit Wasser Gas und regenerirt Jodhydrin :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(RZn)\end{matrix}\right\}\Theta + 2H_2\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}\Theta + RH + ZnH_2\Theta_2.$$

Das unter besonderen Bedingungen sich bildende Product der zweiten Reaction liefert beim Zersetzen mit Wasser eine alkoholische Flüssigkeit, die bei Anwendung von Zinkmethyl den Alkohol $C_3H_8\Theta$ (Pseudopropylalkohol), bei Anwendung von Zinkäthyl den Alkohol $C_4H_{10}\Theta$ (Pseudobutylalkohol, Butylenhydrat, Methyläthylcarbinol) enthält.

Acetylen.

Nach R. Rieth (1) bildet sich bei der partiellen Verbrennung des Leuchtgases in einer Bunsen'schen Lampe eine reichliche Menge von Acetylen. Hängt man über eine solche Lampe, die man durch allmäliges Zudrehen der Gasleitung und — nach erfolgtem Zurückschlagen der Flamme — durch gänzliches Aufdrehen des Hahns in den Zustand der gröfsten Acetylenbildung versetzt hat, einen Glastrichter auf und leitet dann die sich entwickelnden Gase mittelst eines Aspirators durch mehrere Flaschen mit ammoniakalischer Silberlösung, so gelingt es, in 12 Stunden etwa 100 Grm. Acetylensilber darzustellen. Ein besonderer Versuch ergab, dafs namentlich das Aethylen bei seiner Verbrennung unter den obigen Bedingungen viel Acetylen liefert. Läfst man das sich bildende Gas in einem Glas-

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 598; Bull. soc. chim. [2] IX, 64; Phil. Mag. [4] XXXIV, 508.

ballon sich ansammeln, so erhält man bei nachherigem Zusatz einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür sogleich einen braunen Niederschlag von Acetylenkupfer.

Propyl- und Propylenverbindungen. Propylalkohol.

D. Mendelejeff (1) zweifelt an der Existenz des normalen Propylalkohols, sofern ein von Chancel selbst als Gährungspropylalkohol erhaltenes Präparat nach der Entwässerung durch Aetzkalk bei der fractionirten Destillation lediglich in Aethylalkohol und wenig Amylalkohol zerfiel.

Diisopropyl und Amylisopropyl.

Isopropyljodid wird, nach C. Schorlemmer (2), von Natrium weder in der Kälte noch beim Erwärmen merkbar angegriffen, setzt man aber wasser- und alkoholfreien Aether zu, so tritt sehr bald Zersetzung ein, indem (neben Propylen und Propylwasserstoff) ein flüssiger Kohlenwasserstoff, das *Diisopropyl* entsteht. Zur Darstellung des letzteren übergiefst man Isopropyljodid, welchem die nöthige Menge Natrium zugefügt ist, in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr mit reinem Aether und erwärmt gelinde, wenn die Reaction sich verlangsamt, so lange noch Gase entweichen. Man destillirt nun die rückständige Flüssigkeit im Oelbade, entfernt aus dem Destillat Aether und unzersetztes Jodid durch fractionirte Destillation und reinigt den zwischen 50 und 70° übergehenden, hauptsächlich aus Diisopropyl bestehenden Antheil durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, Rectificiren, Behandeln mit Salpeterschwefelsäure, so lange sich noch Jod ausscheidet, und schliefsliche Destillation über Kalium. Das so gewonnene Diisopropyl, C_6H_{14}, ist eine farblose bewegliche, wie Hexylwasserstoff riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 58° und dem spec. Gew. 0,6769 bei 10°, 0,6701 bei 17°,5 und 0,6569 bei 29°. Durch Chlor wird es in der Kälte

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 25; Bull. soc. chim. [2] X, 44. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 184; Zeitschr. Chem. 1867, 1, 75; J. pr. Chem. CIV, 43; Chem. Centr. 1868, 657; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 34; Bull. soc. chim. [2] X, 129; Ann. ch. phys. [4] XIV, 458.

Diisopropyl und Amylisopropyl.

leicht angegriffen, unter Bildung von *Monochlordiisopropyl*, $C_6H_{13}Cl$, welches leicht in gröfserer Menge gewonnen werden kann, wenn man den Chlorstrom nach einiger Zeit unterbricht und den abdestillirten Kohlenwasserstoff von Neuem mit Chlor behandelt. Es ist eine farblose, wie Hexylchlorid riechende Flüssigkeit, von dem Siedep. 122° und dem spec. Gew. 0,8943 bei 14°, 0,8874 bei 22° und 0,8759 bei 34°. — Behandelt man Diisopropyl bei Gegenwart von Jod mit Chlor, so bildet sich keine Spur des eben beschriebenen Chlorids; nach kurzer Einwirkung des Chlors liefert es *Dichlordiisopropyl*, $C_6H_{12}Cl_2$, welches bei der Destillation in kleinen weifsen (durch Abpressen oder Destillation mit Wasser zu reinigenden) Krystallen übergeht. Es riecht stark nach Campher, löst sich leicht in Alkohol und Aether, verflüchtigt sich rasch an der Luft, sublimirt in einer offenen Röhre ohne zu schmelzen und schmilzt in verschlossenem Gefäfs gegen 160°. Bei längerer Behandlung mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure wird das Diisopropyl zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. — *Amylisopropyl*, C_8H_{18}, bildet sich — neben Propylen, wahrscheinlich Propylwasserstoff, Diisopropyl und Diamyl — bei der Einwirkung von Natrium auf ein mit reinem Aether versetztes Gemisch von Jodamyl und Jodisopropyl. In ähnlicher Weise wie der vorhergehende Kohlenwasserstoff gereïnigt bildet das Amylisopropyl eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit von dem Siedep. 109 bis 110° und dem spec. Gew. 0,6980 bei 16°,5 oder 0,6712 bei 49°. Die völlige Uebereinstimmung dieser Eigenschaften mit denen des Dibutyls deutet auf die Identität beider Kohlenwasserstoffe. Bei der Behandlung des Amylisopropyls mit Chlor in der Kälte entsteht als erstes Product *Monochloramylisopropyl*, $C_8H_{17}Cl$, eine farblose, schwach nach Orangen riechende Flüssigkeit von dem Siedep. 165° und dem spec. Gew. 0,8834 bei 10°,5, und 0,8617 bei 36°. Sie hat die gröfste Aehnlichkeit mit dem bei 172° siedenden Oxychlorid. — Läfst man Chlor

bei Gegenwart von Jod auf Amylisopropyl einwirken, so bildet sich ein Gemisch verschiedener Substitutionsproducte, darunter, wie es scheint, vorzugsweise die eben beschriebene Verbindung $C_8H_{17}Cl$. — Bei der Oxydation mit Chromsäure bilden sich aus dem Amylisopropyl ebenfalls nur Kohlensäure und Essigsäure. — Von dem Isopropyl ausgehend stellt Schorlemmer für die beschriebenen Kohlenwasserstoffe die nachstehenden Formeln auf:

Isopropyl	Diisopropyl	Amylisopropyl
$C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\end{cases}$	$C_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\\ \hline CH_3\\CH_3\\H\end{cases}$	$C\begin{cases}H\\CH_3\\CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$

Propylen. Butlerow (1) fand bei einer vergleichenden Untersuchung des einerseits aus Jodallyl und Jodwasserstoff, anderseits aus Amylalkohol erhaltenen Propylens, dafs beide Gase — denen wahrscheinlich die Formel $\begin{cases}CH_3\\CH\\CH_2\end{cases}$ zukomme — als identisch zu betrachten sind. Sie werden beide von concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Jodisopropyl absorbirt und zeigen auch bei der Behandlung mit unterchloriger Säure dasselbe Verhalten. Dem aus Amylalkohol dargestellten Propylen ist jedoch etwas Butylen, $C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases}$ (und wahrscheinlich auch Amylen) beigemengt, sofern aus demselben bei der Einwirkung von Jodwasserstoff neben Jodisopropyl auch Jodpseudobutyl sich bildet, welches letztere sich dadurch auszeichnet, dafs es schon in der Kälte mit Silberoxyd und Wasser unter Bildung von Trimethylcarbinol zerfällt.

Propylenbromür. Von der Ansicht ausgehend, dafs das Propylen nach der Formel CH_3-CH-CH_2 zusammengesetzt sei, versuch-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 271; Zeitschr. Chem. 1867, 682; Bull. soc. chim. [2] IX, 470.

ten C. Friedel und A. Ladenburg (1), durch Erhitzen von Methylchloracetol, CH_3-CCl_2-CH_3, mit Natrium auf 130 bis 150° ein isomeres Propylen von der Formel CH_3-C-CH_3 darzustellen. Das sich hierbei bildende Gas gab indessen mit Brom ein Bromür, welches alle Eigenschaften (Siedep. 141 bis 143°) des gewöhnlichen Propylenbromürs hatte. Durch Behandlung von Aceton mit Chlorbromphosphor, PCl_3Br_2, bildete sich dagegen eine Bromverbindung von dem Siedep. 113 bis 116° und dem spec. Gew. 1,8149 bei 0°. Dieselbe löste sich bei 160° nach und nach in Wasser, unter Bildung einer in Wasser löslichen, nach Aceton riechenden Flüssigkeit, und mit benzoës. Silber auf 100° erhitzt entstand, neben viel Benzoësäure, ein Körper, der in derselben Form krystallisirte, wie der von Oppenheim (vgl. S. 570) aus der Jodwasserstoffverbindung des gechlorten Propylens erhaltene.

Chlorallyl und Chlorpropylen.

A. Oppenheim (2) hat das schon im Jahresbericht f. 1866, 520 erwähnte verschiedene Verhalten des Chlorallyls und Chlorpropylens (einfach-gechlorten Propylens) weiter verfolgt. 1) Chlorpropylen zerfällt mit concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Salzsäure und einer (den Rest C_3H_4 enthaltenden) Sulfosäure, welche letztere bei der Destillation mit Wasser Aceton liefert. Ganz analog verhält sich Chloramyl, Glycolchlorhydrin und Chlorbenzyl gegen Schwefelsäure. — Chlorallyl verbindet sich dagegen, unter theilweiser Verkohlung, mit der Schwefelsäure und das mit Wasser verdünnte Product liefert bei der Destillation im Wasserbade etwas Propylenchlorür, $C_3H_6Cl_2$ (welches durch Vereinigung des Chlorallyls mit der aus der Zersetzung eines anderen Theils hervorgegangenen Salz-

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 146; Zeitschr. Chem. 1868, 47. — (2) Compt. rend. LXV, 354, 408; Bull. soc. chim. [2] X, 128; Berl. acad. Ber. 1867, 464, 505; J. pr. Chem. CII, 338; CIV, 238; Chem. Centr. 1867, 1041; Zeitschr. Chem. 1867, 696.

Chlorallyl und Chlorpropylen.

säure entstanden ist) (1), und bei weiterer Destillation (durch kohlens. Kali aus dem Destillat abscheidbares) *Propylglycolchlorhydrin*, C_3H_7ClO (Siedep. 126 bis 128°) (2). Diese Bildungsweise entscheidet von den beiden möglichen Formeln des Propylchlorhydrins : (CH_3-$CHCl$-CH_2HO) oder (CH_3-CH, HO-CH_2Cl) für die letztere, denn welches auch die Constitution des Chlorallyls sei, so ist doch das Chlor mit einem der äufseren und nicht mit dem mittleren Kohlenstoffatom verbunden. — 2) In Berührung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geht das Chlorallyl unter Wärmeentwickelung und Freiwerden von Jod und Salzsäure in Isopropyljodür, C_3H_7J (Siedep. 88 bis 92°) über. Das gechlorte Propylen verbindet sich dagegen bei 100° leicht mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zu einem wenig gefärbten schweren Oel, welches sich bei der Destillation, selbst im leeren Raum, zersetzt. Der unter dem Druck von 1 Centim. zwischen 110 und 130° übergehende Antheil entsprach der Formel C_3H_5Cl, HJ. Eine gechlorte Essigsäureverbindung liefs sich aus diesem Körper weder durch Erhitzen mit essigs. Kali noch mit essigs. Silber erhalten; im ersteren Fall enthielt das Product noch Jod, im zweiten war mit dem Jod auch Chlor ausgetreten. Mit benzoës. Silber entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine mit dem zweifach-benzoës. Propylen isomere Verbindung, welche aus Aether in schiefen rectangulären Octaëdern krystallisirt und mit Wasser in Benzoësäure und eine nach Aceton riechende lösliche Flüssigkeit zerfällt. Eben so entsteht Aceton, wenn man das Chlorjodür mit feuchtem Silberoxyd erwärmt. Das Jod ist demnach wie auch das

(1) Gebromtes Aethylen vereinigt sich dagegen (nach einer noch nicht publicirten Beobachtung Reboul's) mit Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Aethylidenbromür (Monobromäthylbromür) und nicht von Bromäthylen, woraus sich eine weitere Verschiedenheit der Verbindungen $C_nH_{2n-1}Cl$ und ihrer Isomeren aus der Allylreihe ergiebt. — (2) Jahresber. f. 1860, 447.

Chlorallyl und Chlorpropylen.

Chlor mit dem mittleren Kohlenstoffatom verbunden und die Reactionen erfolgen nach den Gleichungen :

Gechlortes Propylen Chlorjodür

$(CH_2\text{-}CCl\text{-}CH_3) + HJ = (CH_3\text{-}CClJ\text{-}CH_3)$

Chlorjodür Aceton

$(CH_3\text{-}CClJ\text{-}CH_3) + Ag_2O = (CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3) + AgCl + AgJ.$

In der Benzoësäureverbindung sind das Chlor und das Jod durch 2 Mol. des Restes $C_7H_5O_2$ ersetzt, so dafs sich dieser Körper als eine Verbindung von Aceton mit Benzoësäureanhydrid betrachten läfst. Oppenheim bezeichnet das (dem Friedel'schen Methylchloracetol entsprechende) Chlorjodür als *Methyljodchloracetol* und die daraus erhaltene Benzoësäureverbindung als *Methylbenzacetol*. Von dem von Simpson (1) mittelst Propylen und Chlorjod erhaltenen Chlorjodpropylen (spec. Gew. 1,932) unterscheidet sich das Methyljodchloracetol (spec. Gew. 1,824 bei 0°) auch durch sein Verhalten gegen Silberoxyd. 3) Eine weitere Verschiedenheit des gechlorten Propylens und Chlorallyls ergiebt sich aus dem Verhalten beider gegen Brom. Nach Friedel (2) wird das bei 170° siedende Monochlorpropylenbromür, $C_3H_5ClBr_2$, durch alkoholische Kalilösung unter Austreten von 1 Mol. Bromwasserstoff in Monochlorbrompropylen, C_3H_4ClBr, verwandelt. Erhitzt man dieses letztere längere Zeit mit einem Ueberschufs von essigs. Kali und Alkohol, so bildet sich Propargyläther, $C_3H_3(C_2H_5)O$, der durch sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung leicht zu erkennen ist. Mit salpeters. Silber allein giebt dieser Aether einen weifsen krystallinischen Niederschlag. — Chlorallyl bildet dagegen mit Brom unter lebhafter Reaction *Bromchlorallyl*, $C_3H_5ClBr_2$, als farblose, bei 195° siedende Flüssigkeit, aus welcher durch Einwirkung von Kali sich kein reines gebromtes Chlorallyl darstellen läfst; mit einem Ueberschufs von alkoholischer Kalilösung verwandelt es sich in Propargyläther. — Wasserstoffhyperoxyd verbindet sich weder mit gechlortem Propylen noch mit Chlorallyl.

(1) Jahresber. f. 1863, 494. — (2) Jahresber. f. 1859, 338.

Allyl-, Glyceryl- und Propargylverbindungen. Methylallyl.

A. Wurtz (1) hat im weiteren Verfolg Seiner früheren synthetischen Versuche (2) über das (mit Amylen isomere) Aethylallyl, C_2H_5, C_3H_5, auch das *Methylallyl* dargestellt. Er überzeugte sich vorerst, dafs beim Erhitzen von Zinkäthyl mit gebromtem Propylen oder mit Bromäthyl auf 100° keine Einwirkung stattfindet. Ebensowenig wirkt Zinkmethyl bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° auf Jodallyl ein; erhitzt man jedoch das Gemisch von Zinkmethyl und Jodallyl unter Zusatz von etwas Natrium in sehr starken Röhren auf 120°, so tritt eine heftige Reaction ein und der festgewordene (bald geschwärzte, bald farblos gebliebene) stark abgekühlte Röhreninhalt entwickelt dann einen sehr flüchtigen Kohlenwasserstoff, der nach der Condensation mit Jodwasserstoff eine gegen 115° siedende Verbindung von der Formel C_4H_8, HJ, bildet. Es ergiebt sich hieraus, dafs bei der Einwirkung von Jodallyl auf Natriummethyl ein mit dem Butylen identischer oder isomerer Kohlenwasserstoff entsteht. Eine gröfsere Menge dieses Kohlenwasserstoffs erhält man durch Erhitzen eines (mit 2 Vol. wasserfreien Aethers verdünnten) Gemisches von Jodmethyl und Jodallyl mit Natrium auf 100°. Nach mehrstündiger Einwirkung werden die gut abgekühlten Kolben geöffnet, rasch mit einer auf —12° abgekühlten Vorlage verbunden und dann gelinde erwärmt. Die übergegangene ätherische Flüssigkeit wird in der Kälte mit Brom gesättigt, zur Wegnahme des überschüssigen Broms mit Kali geschüttelt und dann, nach dem Verjagen des Aethers, das bromhaltige Product im luftverdünnten Raum der Destillation unterworfen. Wird die Destillation unterbrochen, wenn das Thermometer bei einem Druck von 10 Centim. Quecksilberhöhe 100° zeigt, so besteht der beim Erkalten fest

(1) Compt. rend. LXIV, 1088; Bull. soc. chim. [2] VIII, 265; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 234; Zeitschr. Chem. 1867, 429; Chem. Centr. 1868, 223; J. pr. Chem. CIV, 244; Phil. Mag. [2] XXXIV, 509. — (2) Jahresber. f. 1863, 492.

Methylallyl.

werdende Rückstand aus Diallyltetrabromür; der übergegangene Antheil liefert bei der fractionirten Destillation in dem zwischen 155 und 166° siedenden Antheil eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Butylenbromürs, $G_4H_8Br_2$. Dieselbe reizt die Augen, siedet unter 0,7549 M. Druck bei 156 bis 159° und hat das spec. Gew. 1,8299 bis 1,8119 bei 0°. Durch Natrium wird diese Bromverbindung bei 100° ziemlich rasch unter Bildung einer weifsen trockenen Masse zersetzt. Beim Oeffnen der auf — 12° erkalteten Röhren entweicht nach und nach ein Gas, welches bei guter Abkühlung zu einer zwischen —4 und + 8° siedenden Flüssigkeit condensirt werden kann. Diese bildet mit Jodwasserstoffsäure die Verbindung G_4H_8, HJ, die auch das spec. Gew. (1,643) und den Siedep. (116-118°) des jodwasserstoffs. Butylens hat. Gleichwohl hält Wurtz es noch nicht für erwiesen, dafs das auf dem angegebenen Wege synthetisch erzeugte Methylallyl identisch mit dem Butylen aus dem Butylalkohol sei, da letzteres einen merklich höheren Siedepunkt hat, als das Methylallyl.

Glycerin.

W. Crookes (1) so wie J. H. Gladstone (2) machten Mittheilung über krystallisirtes Glycerin, welches sich beim Transport einer gröfseren Quantität von Deutschland nach England in der Winterkälte gebildet hatte. Die sehr feste, in kleineren Mengen rasch schmelzende Krystallmasse zeigte während des Schmelzens constant die Temperatur von 7°,2. In gröfseren Mengen sieht das feste Glycerin wie eine Masse von Candiszucker aus; die einzelnen (wie chemisch-reines Glycerin sich verhaltenden) Krystalle, wie es scheint Octaëder, sind zuweilen so grofs wie eine kleine Erbse, glänzend, stark lichtbrechend und knirschen zwischen den Zähnen. Nach vollkommenem

(1) Chem. News XV, 26; Zeitschr. Chem. 1867, 70; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 574. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 384; Chem. Centr. 1867, 927; Bull. soc. chim. [2] VII, 428.

Schmelzen erstarrten sie selbst bei — 18° nicht mehr. — Auch Sarg (1) beobachtete die Krystallisationsfähigkeit des Glycerins.

Arsenigs. Glycerin. Arsenigs. Glycerin, $As(Ɛ_3H_5)Ɵ_3$, bildet sich nach H. Schiff (2) beim Erhitzen von 19 Th. Glycerin mit 20 Th. arseniger Säure. Die vom Glycerinüberschuſs durch Behandlung mit Aceton befreite Verbindung ist fettähnlich, durchsichtig und bernsteinfarbig; sie schmilzt gegen 50°, ist bei 70° syrupartig und zersetzt sich oberhalb 250° unter Bildung von Arsenwasserstoff und anderer flüchtiger Arsenverbindungen. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Glycerin; die wässerige Lösung enthält bald Glycerin und arsenige Säure.

Dichlorhydrin. H. L. Buff (3) hat, wie früher schon Lourenço (4), nachgewiesen, daſs aus dem Monochlorhydrin, $Ɛ_3H_7ClƟ_2$, durch Einwirkung von Natriumamalgam Propylenglycol, $Ɛ_3H_8Ɵ_2$, gebildet wird, welches durch Oxydation in gewöhnliche Milchsäure übergeht. — Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Dichlorhydrin, $Ɛ_3H_6Cl_2Ɵ$, in alkoholfreiem nicht entwässertem Aether entsteht Isopropylalkohol, $Ɛ_3H_8Ɵ$, aus welchem durch Oxydation mittelst Chromsäure Aceton erhalten wird. Von diesen Reactionen ausgehend stellt Buff die nachstehenden Formeln auf :

Glycerin	Monochlorhydrin	Propylenglycol	Milchsäure
$ƐH_2 . ƟH$	$ƐH_2Cl$	$ƐH_3$	$ƐH_3$
$ƐH . ƟH$	$ƐH . ƟH$	$ƐH . ƟH$	$ƐH . ƟH$
$ƐH_2 . ƟH$	$ƐH_2 . ƟH$	$ƐH_2 . ƟH$	$ƐƟ . ƟH$

Dichlorhydrin	Isopropylalkohol	Aceton
$ƐH_2Cl$	$ƐH_3$	$ƐH_3$
$ƐH . ƟH$	$ƐH . ƟH$	$ƐƟ$
$ƐH_2Cl$	$ƐH_3$	$ƐH_3$

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 70. — (2) Bull. soc. chim. [2] VIII, 99; vgl. Jahresber. f. 1861, 667. — (3) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 247; Zeitschr. Chem. 1868, 124; Chem. Centr. 1868, 221; Bull. soc. chim. [2] X, 123; Sill. Am. J. [2] XLV, 256. — (4) Jahresber. f. 1861, 654.

Propargyläther.

Taucht man, nach A. Baeyer (1), einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab in einen Ballon, welcher einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Propargyläther, $C_3H_3(C_2H_5)O$, enthält, so bilden sich durch Addition der Salzsäure dicke weifse, wie Salmiakdämpfe aussehende Nebel der schwerer flüchtigen Verbindung $C_3H_4Cl(C_2H_5)O$. Die Erscheinung läfst sich als Vorlesungsversuch benutzen, um die Aehnlichkeit ungesättigter Kohlenstoffverbindungen mit dem Ammoniak darzuthun.

Butyl- und Butylenverbindungen. Pseudobutylalkohol. (Trimethylcarbinol.)

Butlerow (2) hat über einige Derivate des tertiären Pseudobutylalkohols (Trimethylcarbinols) Mittheilung gemacht. Man erhält diesen Alkohol (3) durch Eintropfen von 100 Grm. Chloracetyl in 250 Grm. gut abgekühltes Zinkmethyl und Vermischen des (nach mehrtägigem Stehen in kaltem Wasser krystallinisch gewordenen) Products mit Wasser, so lange noch eine Trübung erfolgt. Aus der von einem in Wasser unlöslichen Oel durch ein genäfstes Filter getrennten Flüssigkeit wird nun das Trimethylcarbinol durch kohlens. Kali abgeschieden, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und destillirt. Man erhält so bei Anwendung der oben angegebenen Gewichtsverhältnisse etwa 75 Grm. des leicht erstarrenden und bisweilen in grofsen durchsichtigen Krystallen anschiefsenden tertiären Alkohols. — *Tertiäres Pseudobutyljodür* (Trimethylcarbinyljodür), $C_4H_9J = C(CH_3)_3J$, bildet sich sehr leicht beim Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in gut abgekühltes Trimethylcarbinol, oder auch, wiewohl weniger vollständig, beim Schütteln des letzteren mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Das mit Aetzkali oder zweifachschwefligs. Alkali entfärbte und über Chlorcalcium getrocknete Jodür ist ein schweres, in Wasser unlösliches, ähnlich

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 326; Zeitschr. Chem. 1867, 448. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 1; Zeitschr. Chem. 1867, 361; Chem. Centr. 1868, 353; Bull. soc. chim. [2] VIII, 186. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 496.

Pseudobutylalkohol. (Trimethylcarbinol.)

dem Steinöl riechendes Liquidum; es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 98 bis 99°. Mit einer Lösung von Aetzkali in starkem Weingeist zerfällt es sehr leicht in Butylen und Jodwasserstoff, bei Gegenwart von Wasser bildet sich hierbei viel Trimethylcarbinol und nur wenig Butylen. Mit trockenem Silberoxyd zersetzt es sich explosionsartig, mit feuchtem verwandelt es sich in Trimethylcarbinol und wenig Butylen. — *Essigs. tertiäres Pseudobutyl* (essigs. Trimethylcarbinyl), $C_6H_{12}O_2 = C_2H_3(C_4H_9)O_2$, erhält man leicht durch Vermischen von Trimethylcarbinyljodür mit gepulvertem, vorher mit starker Essigsäure angefeuchtetem essigs. Silber. Nach beendigter Einwirkung wird das Product abdestillirt und nach der Rectification über etwas essigs. Silber mit wenig Wasser vermischt, wo sich der über Chlorcalcium zu trocknende Aether als leichte Oelschicht abscheidet. Er riecht aromatisch, an Essigsäure und Münze erinnernd, löst sich in viel Wasser, siedet gegen 96° und zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser in Trimethylcarbinol und essigs. Baryt. Läſst man Chloracetyl auf Trimethylcarbinol einwirken, so bildet sich neben essigs. Trimethylcarbinyl auch tertiäres Pseudobutylchlorür (Trimethylcarbinylchlorür). — Von den zwei theoretisch möglichen isomeren Kohlenwasserstoffen C_4H_{10} gehört der eine, das Diäthyl = $\left\{\begin{matrix} CH_2(CH_3) \\ CH_2(CH_3) \end{matrix}\right\}$, wie Schöyen (1) gezeigt hat, der Butylreihe an, der andere, das *Trimethylformen*, $CH(CH_3)_3$, ist ein Derivat des Trimethylcarbinols und wird nach Butlerow durch Einwirkung von Zink und Wasser auf das tertiäre Pseudobutyljodür erhalten. Leitet man das im Wesentlichen nach der Gleichung $2 C_4H_9J + Zn = C_4H_{10} + C_4H_8 + ZnJ_2$ entstehende Gasgemenge durch Brom, so wird etwa die Hälfte absorbirt und der nicht absorbirte Theil ist, nach der Behand-

(1) Jahresber. f. 1864, 334.

Pseudobutylalkohol. (Trimethylcarbinol.)

lung mit Aetzkali, reines Trimethylformen. Es wird durch Druck weit weniger leicht als das Diäthyl zu einer Flüssigkeit verdichtet und eben so verflüssigt es sich (bei 747 Millim. Druck) erst bei —17°, das Diäthyl dagegen (unter dem Druck von 765 Millim.) schon bei +1°. Brom wirkt bei Tageslicht etwas rascher auf Trimethylformen als auf Diäthyl ein, indem mit beiden Gasen ein ölartiges, höhere Bromderivate enthaltendes Product entsteht; mit ⁹/₁₀ Vol. Chlor verdichten sich beide Gase im Dunkeln zu ölartigen Flüssigkeiten, von welchen nur die aus Trimethylformen gewonnene beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in Trimethylcarbinol übergeht (1). Butlerow giebt hiernach für die Einwirkung des Chlors auf Trimethylformen und die Umsetzung des Products mit Wasser die Gleichungen I. und II.; für die Einwirkung des Chlors auf Diäthyl die Gleichung III.:

$$\text{I.}\quad CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + Cl_2 = CCl\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + HCl.$$

$$\text{II.}\quad CCl\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O = \left.\begin{matrix}C(CH_3)_3\\H\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

$$\text{III.}\quad \begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_3\end{cases} + Cl_2 = \begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_2Cl\end{cases} + HCl.$$

(1) Butlerow (Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 33; Zeitschr. Chem. 1867, 367; Bull. soc. chim. [2] VIII, 268) fand, daſs auch das direct mittelst Fünffach-Chlorphosphor aus Trimethylcarbinol dargestellte tertiäre Pseudobutylchlorür beim 24stündigen Erhitzen mit 5 bis 6 Vol. Wasser auf 100° unter Bildung von Salzsäure und Trimethylcarbinol zerfällt. Eben so lieferte Chloräthyl und Chloramyl beim längeren Erhitzen mit Wasser neben Salzsäure die betreffenden Alkohole, aber die Zersetzung erfolgt so langsam und unvollständig, daſs dieses Verhalten ein Mittel bietet, Trimethylcarbinol von anderen Alkoholen zu trennen. — Butlerow (Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 30; Zeitschr. Chem. 1867, 367; Bull. soc. chim. [2] VIII, 268) beobachtete ferner, daſs sich bei der Zersetzung eines Chlorbutyls — welches aus käuflichem und wahrscheinlich durch Gährung gebildetem Butylalkohol erhalten war — Trimethylcarbinol bildete, was zu der Annahme führt, daſs dieser tertiäre Alkohol sich auch unter den Gährungsproducten finde.

Pseudobutylalkohol. (Trimethylcarbinol.) Das Substitutionsproduct der Gleichung III. führt zur Bildung des normalen Butylalkohols. — Das wie schon oben erwähnt leicht aus Trimethylcarbinol entstehende Butylen (das Pseudobutylen) ist nach Butlerow's Versuchen verschieden von dem Butylen, welches aus Erythrit oder durch trockene Destillation fetter Oele erhalten wird. Zur Darstellung des Pseudobutylens, $\text{C}\begin{cases}(\text{CH}_3)_2\\ \text{CH}_2\end{cases}$, erwärmt man die Lösung des tertiären Pseudobutyljodürs mit einem Ueberschufs von alkoholischer Kalilösung und leitet das sich entwickelnde Gas zuerst durch eine abgekühlte Flasche, dann durch einen mit Wasser angefüllten Kugelapparat. In der Flasche verdichtet sich neben Wasser eine ölartige Flüssigkeit, deren unter 70° siedender Antheil sich direct mit Brom verbindet und wahrscheinlich aus Polymeren des Butylens besteht, während der gegen 72° siedende und nicht mit Brom verbindbare Theil der Aether $\left.\begin{matrix}\text{C}(\text{CH}_3)_3\\ \text{C}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{O}$ zu sein scheint. Das erhaltene Pseudobutylen riecht unangenehm, dem Leuchtgas ähnlich; es verbrennt mit stark leuchtender, rufsender Flamme, wird von concentrirter Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure rasch absorbirt und verdichtet sich bei 15 bis 18° unter dem Druck von 2 bis $2^1/_2$ Atmosphären zu einer Flüssigkeit, deren Siedep. unter dem Druck von 752 Millim. bei —7 bis —8° liegt. Durch seine Vereinigung mit Jodwasserstoff entsteht wieder tertiäres Pseudobutylenjodür, während das Butylen aus Erythrit das Jodür des secundären Butylalkohols (Butylenhydrats) liefert. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt das Pseudobutylen unter Abscheidung einer mit Brom verbindbaren Flüssigkeit, welche wie es scheint aus Polymeren des Butylens besteht; durch eine Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser wird das Gas unter Bildung von Trimethylcarbinol aufgenommen, welches letztere durch Destillation der mit Wasser verdünnten Lösung gewonnen werden kann. Eben so scheiden sich beim Vermischen von

Pseudobutylalkohol. (Trimethylcarbinol.)

Trimethylcarbinol mit concentrirter Schwefelsäure die Polymeren des Butylens ab und die Lösung des Trimethylcarbinols in mit 2 Vol. Wasser verdünnter Säure entwickelt beim Erwärmen Butylen, welches mit dem aus dem tertiären Pseudobutyljodür erhaltenen identisch ist. — Von der Annahme ausgehend, dafs in dem tertiären Pseudobutyljodür, wie diefs durch die Formel $\text{ЄJ}(\text{ЄH}_3)_3$ ausgedrückt ist, das Jod mit dem nicht mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatom vereinigt sei, versuchte Butlerow mit Erfolg die Umwandlung des Pseudobutylens in ein Chlorhydrin $\left\{\begin{matrix}\text{ЄCl}(\text{ЄH}_3)_2\\ \text{ЄH}_2(\text{HΘ})\end{matrix}\right.$ und die des letzteren in den primären Pseudobutylalkohol (Pseudopropylcarbinol) von der Formel $\text{ЄH}\left\{\begin{matrix}(\text{ЄH}_3)_2\\ \text{ЄH}_2(\text{HΘ})\end{matrix}\right.$. Das Pseudobutylen wird durch eine abgekühlte Lösung von unterchloriger Säure (wie sie durch Einleiten von Chlor in ein Gemenge von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und Eis erhalten wird) langsam absorbirt und die durch zweifach-schwefligs. Natron von der überschüssigen unterchlorigen Säure befreite Lösung liefert nun durch Destillation und Schütteln des verdünnten (von unlöslichen Oeltropfen getrennten und mit salpeters. Natron gesättigten) Destillats mit Aether und Verdunsten des letzteren eine gegen 137° siedende, süfslich brennend schmeckende Flüssigkeit (wahrscheinlich das Chlorhydrin $\text{Є}_4\text{H}_9\text{ClΘ}$), welche durch Behandlung mit Natriumamalgam in den primären Pseudobutylalkohol umgewandelt wird. Der mittelst kohlens. Kali ölartig abgeschiedene, der Formel $\text{Є}_4\text{H}_{10}\text{Θ}$ entsprechende Alkohol hatte den Siedep. 106 bis 107° so wie den Geruch des Gährungsbutylalkohols; er gab mit Natrium ein in Nadeln krystallisirendes Alkoholat, mit Fünffach-Chlorphosphor ein nach Chloramyl riechendes Chlorür und durch Oxydation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure ölartigen, mit zweifach-schwefligs. Natron verbindbaren Isobuttersäurealdehyd neben isobutters. Pseudopropylcarbinoläther.

Der durch Gährung gebildete Butylalkohol liefert nach Erlenmeyer (1) bei der Oxydation nicht die normale Buttersäure, sondern Isobuttersäure; das auf gewöhnliche Weise aus Gährungsamylalkohol gewonnene Amyljodür zerfällt mit alkoholischer Kalilauge bei 100° unter Bildung von Aethylamyläther und Amylen; und das aus Jodbutyl und Cyankalium dargestellte Cyanbutyl (Valeronitril) liefert mit Kali Valeriansäure, welche mit der direct aus dem Gährungsamylalkohol gewonnenen in allen wesentlichen Eigenschaften und in ihren Salzen übereinstimmt. Erlenmeyer folgert hieraus, dafs Butyl- und Amylalkohol, wie sie durch Gährung entstehen, nicht die normalen Alkohole sind, sondern zu dem Methyl-, resp. Aethylalkohol in folgender Beziehung stehen :

Methylalkohol	Butylalkohol	Aethylalkohol	Amylalkohol
H	CH_3CH_3	H	CH_3CH_3
$HO-CH_2$	CH	CH_2	CH
	$HO-CH_2$	$HO-CH_2$	CH_2
			$HO-CH_2$

Aethyldimethylcarbinol.

In einer Mischung von 1 Mol. Chlorpropionyl und 2 Mol. Zinkmethyl entstehen, nach A. Popoff (2), bald nadelförmige, prismatische Krystalle, ähnlich denjenigen, welche man mit Chloracetyl und Zinkmethyl erhält. Die krystallinische Verbindung liefert durch Zersetzung mit Wasser *Aethyldimethylcarbinol*, $C_5H_{12}O = C(CH_3)_2(C_2H_5)HO$, welches durch Destillation und Zusatz von kohlens. Kali abgeschieden, mit einer concentrirten Lösung von zweifachschwefligs. Natron geschüttelt und dann mittelst geschmolzenem kohlens. Kali und Aetzbaryt getrocknet wird. Es siedet zwischen 98,5 und 102°, ist auch im Geruch dem Trimethylcarbinol sehr ähnlich, erstarrt jedoch selbst bei —17° nicht, sondern wird bei dieser Temperatur nur dick-

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 337; Zeitschr. Chem. 1867, 117; Chem. Centr. 1868, 361. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 292; Zeitschr. Chem. 1867, 684; Bull. soc. chim. [2] IX, 471.

flüssiger, syrupartig. Bei der Oxydation mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure liefert es nur Essigsäure.

Butylen.

E. T. Chapman (1) hat einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Butylens in analoger Weise synthetisch dargestellt, wie Wurtz (2) das Amylen. Leitet man, unter Vermeidung eines Ueberschusses, dampfförmiges Monobromäthylen, G_2H_3Br, zu in einer tubulirten Retorte befindlichem und durch eine Kältemischung kalt gehaltenem Zinkäthyl, so vereinigen sich beide und beim nachherigen gelinden Erwärmen condensirt sich in einer gut abgekühlten U-Röhre eine farblose, bromfreie, zwischen 12 und 14° siedende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,739 bei 0°. Mit Brom gab dieselbe ein bei 158 bis 160° siedendes Bromür, welches an alkoholische Kalilösung eine der Gleichung $G_4H_8Br_2 = G_4H_7Br + BrH$ entsprechende Menge von Brom (36,97 pC.) abgab, unter gleichzeitiger Bildung eines bromhaltigen, auf Wasser schwimmenden Oels. Chapman folgert hieraus, dafs bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Zinkäthyl Butylen entstanden sei, nach der Gleichung :

Monobromäthylen		Zinkäthyl		Butylen		
$2\,G_2H_3Br$	+	$Zn_2(G_2H_5)_2$	=	$2\,G_4H_8$	+	$2\,ZnBr$.

Amyl- und Amylenverbindungen. Amylalkohol.

A. Claus (3) beobachtete, dafs reiner Amylalkohol bei viermonatlicher Berührung mit (anfänglich durch eine Schicht Wasser getrennter) Salpetersäure von 1,5 sp. Gew. in valerians. Amyl und wenig freie Valeriansäure übergiug, während die saure Lösung nur Oxalsäure enthielt.

Amylenäthylat.

E. Reboul und P. Truchot (4) fanden, wie schon

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 28; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 255; Zeitschr. Chem. 1867, 127; Chem. Centr. 1867, 1024. — (2) Jahresber. f. 1862, 407; f. 1863, 492. — (3) Ber. der naturf. Ges. in Freiburg i. Br. 1867, 497; Zeitschr. Chem. 1868, 159; J. pr. Chem. CII, 384; Chem. Centr. 1868, 527; Bull. soc. chim. [2] IX, 219. — (4) Compt. rend. LXIV, 1243; Bull. soc. chim. [2] VIII, 350; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 241; Zeitschr. Chem. 1867, 438; Chem. Centr. 1868, 203.

Amylen-äthylat. früher Schorlemmer (1), dafs das Hexylchlorür (aus Petroleum) bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung neben Hexylen auch Aethylhexyläther, C_2H_5, C_6H_{13}, O (Siedep. 132 bis 134; spec. Gew. 0,776 bei 13°) liefert. Mit concentrirter Bromwasserstoffsäure zerfällt derselbe in Aethyl- und Hexylbromür. — Eben so wie das Hexylchlorür verhalten sich das Amyl-, Heptyl-, Octyl- und Decylchlorür gegen alkoholische Kalilauge; neben einem Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe bilden sich dabei die gemischten Aether : Aethylamyl-, Aethylheptyl-, Aethyloctyl- und Aethyldecyläther; mit Bromäthyl bildet sich gewöhnlicher Aether und etwas Aethylen. — Die Bromwasserstoffsäure-Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zerfallen endlich, nach Reboul und Truchot, in ganz analoger Weise, indem der Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} neben einem Aether entsteht, der mit den eigentlichen gemischten Aethern isomer aber nicht identisch ist. So liefert Bromwasserstoff-Amylen, nach der Zersetzung mit einem Ueberschufs von alkoholischer Kalilauge, auf Wasserzusatz eine leichte Schichte, welche Amylen und eine mit dem Amyläthyläther isomere Aetherart, das *Amylenäthylat*, $C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_5O\end{matrix}\right.$, enthält. Nach der Entfernung von allem Brom durch 12stündiges Erhitzen mit Natrium auf 100° und wiederholte Destillation bildet das letztere eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit von dem Siedep. 102 bis 103° und dem spec. Gew. 0,759 bei 21°. (Der Aethylamyläther siedet bei 112° und hat das kaum verschiedene spec. Gew. 0,764 bei 18°). Beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure zerfällt es, nicht wie der Amyläthyläther in Bromäthyl und Bromamyl, sondern in Bromäthyl und bromwasserstoffs. Amylen.

Diamylen. A. Bauer (2) hat Seine Versuche über die Einwir-

(1) Jahresber. f. 1866, 532. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 393; Bull. soc. chim. [2] VIII, 341.

kung des Chlors auf Amylen (1) auch auf das Diamylen ausgedehnt. Leitet man in reines Diamylen, anfänglich bei —17°, dann bei etwa +11° und schliefslich bei 140° einen raschen Strom von Chlorgas, so wird die zuerst dunkel gefärbte Flüssigkeit plötzlich farblos und liefert dann, nach dem Waschen mit kalihaltigem Wasser der Destillation unterworfen, *Monochlordiamylenchlorid*, $G_{10}H_{19}Cl, Cl_2$, als Hauptproduct. Es hat den Siedep. 240 bis 250°, das spec. Gew. 1,1638 bei 0° und löst sich in Alkohol wie in Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt es in Chlorkalium und in eine angenehm riechende, nach der Formel $G_{10}H_{17}Cl$ zusammengesetzte Flüssigkeit, welche vielleicht als Monochlorrutylen zu betrachten ist.

Valerylen.

E. Reboul (2) hat im Anschlufs an Seine früheren Mittheilungen (3) einige weitere Derivate des Valerylens, G_5H_8, beschrieben. Dieser Kohlenwasserstoff verbindet sich in der Kälte nur sehr langsam, aber leicht in geschlossenen Gefäfsen bei achtstündigem Erhitzen auf 100° mit rauchender Salzsäure unter dunkel violettbrauner Färbung. Das mit alkalischem Wasser gewaschene Product liefert dann bei der fractionirten Destillation neben unverändertem Valerylen das Mono- und Dichlorhydrat desselben; aufserdem hat sich durch moleculare Umwandlung eine geringe Menge einer polymeren Modification des Valerylens erzeugt. — Das *Valerylenmonochlorhydrat*, $G_5H_8\begin{cases}Cl\\H\end{cases}$, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, specifisch leichter als dieses und dem Chloramyl ähnlich aber stärker und unangenehmer riechend; es siedet gegen 100°, also um 10° höher als das Amylenchlorhydrat. Das *Valerylen-*

(1) Jahresber. f. 1866, 530. — (2) Compt. rend. LXIV, 284; Bull. soc. chim. [2] VIII, 190; Instit. 1867, 75; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 321; Zeitschr. Chem. 1867, 173; Chem. Centr. 1868, 51. — (3) Jahresber. f. 1864, 505 f.; f. 1865, 509.

Valerylen.

dichlorhydrat, $C_5H_8\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right.$, ist eine bei 150 bis 152° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und schwerer als dieses. Das (schon beschriebene) Valerylenmonobromhydrat siedet gegen 115°, das Dibromhydrat gegen 180°, unter Verlust von etwas Bromwasserstoff. — Rauchende Jodwasserstoffsäure vereinigt sich beim Schütteln direct mit Valerylen, unter Bildung von zwei Verbindungen, von welchen nur die eine, das *Valerylenmonojodhydrat*, $C_5H_8\left\{\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right.$, als leicht bewegliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von dem Siedep. 140 bis 142° isolirt wurde. — Erhitzt man Valerylendibromhydrat mit in Aether zertheiltem essigs. Silber 8 Stunden lang auf 100°, so enthält das von Bromsilber, essigs. Silber und Aether befreite Product einfach- und zweifach-essigs. Valerylen, deren Bildung nachstehenden Gleichungen entspricht:

Valerylendibromhydrat + 2 $C_2H_3AgO_2$ = Zweifach-essigs. Valerylen + 2 AgBr.

$$C_5H_8\left\{\begin{matrix}H_2\\Br_2\end{matrix}\right. + 2\,C_2H_3AgO_2 = C_5H_8\left\{\begin{matrix}H_2\\(C_2H_3O_2)_2\end{matrix}\right. + 2\,AgBr.$$

Zweifach-essigs. Valerylen = Einfach-essigs. Valerylen + Essigsäure

$$C_5H_8\left\{\begin{matrix}H_2\\(C_2H_3O_2)_2\end{matrix}\right. = C_5H_8\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right. + C_2H_4O_2.$$

Das *einfach-essigs. Valerylen*, $C_5H_8\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right.$, erhält man durch Uebersättigen des zwischen 120 und 145° übergehenden Antheils mit kohlens. Natron und Destilliren der hierbei ungelöst bleibenden Flüssigkeit. Es schwimmt auf Wasser, ist unlöslich darin, riecht angenehm nach Birnenessenz, aber durchdringender, siedet gegen 153° und zerfällt mit gepulvertem Aetzkali unter Bildung des (dem Amylenhydrat entsprechenden) *Valerylenhydrats*. Dieses ist eine aromatisch riechende, in Wasser unlösliche, specifisch leichtere, bei 115 bis 120° siedende Flüssigkeit, in welcher Natrium unter Wasserstoffentwickelung sich zu einer festen Verbindung löst, die durch Wasser unter Rück-

bildung des Pseudoalkohols zersetzt wird. Das *zweifach-essigs. Valerylen*, $C_5H_8\left\{\begin{matrix}H_2\\(C_2H_3O_2)_2\end{matrix}\right.$, ist eine etwas dickliche, in Wasser unlösliche, gegen 205° siedende Flüssigkeit. Durch Kali wird es unter Bildung von Essigsäure und wahrscheinlich von Valerylendihydrat verseift. **Valerylen.**

Polymere des Valerylens bilden sich, nach einer weiteren Mittheilung Reboul's (1), bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen. Beim allmäligen und unter Abkühlen bewirkten Vermischen des Kohlenwasserstoffs mit concentrirter Schwefelsäure scheidet sich eine dunkelviolettrothe Schichte ab, welche durch Waschen mit Wasser und Alkali in ein ziemlich dickflüssiges gelbes Oel übergeht. Die davon getrennte Säure liefert, mit kohlens. Baryt neutralisirt, nur wenig eines hygroscopischen Salzes. Aus dem gelben Oel erhält man durch fractionirte Destillation: 1) *Divalerylenhydrat*, $2\,C_5H_8$, H_2O, eine leichtbewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, unlöslich darin, bei 175° bis 177° siedend, von starkem, an Pfeffermünzöl und Terpentinöl erinnerndem Geruch. Diese Verbindung ist vielleicht der Aether des (oben erwähnten) Valerylenmonohydrats. 2) *Trivalerylen*, $C_{15}H_{24} = 3\,C_5H_8$, eine bei 265 bis 275° übergehende, ölartige, gelbe Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,862 bei 15°. Sie riecht nach Terpentinöl, mit dem sie (wie auch das Valerylen selbst) isomer ist. — In dem über 280° und bis 350° siedenden, immer dickflüssiger werdenden Theil des Products durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Valerylen finden sich, wie auch in dem beim Erkalten zu einer braungelben Masse erstarrenden Rückstand, noch weitere höhere Polymere dieses Kohlenwasserstoffs. Schwefelsäure, welche mit $^1/_3$ ihres Volums Wasser verdünnt ist, wirkt auf das Valerylen wie die con-

(1) Compt. rend. LXIV, 419; Bull. soc. chim. [2] VIII, 190; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 372; J. pr. Chem. CIV, 242; Zeitschr. Chem. 1867, 174; Chem. Centr. 1868, 53.

centrirte Säure, nur weniger energisch; ist die Säure mit der Hälfte ihres Gewichts oder nahezu dem gleichen Vol. Wasser verdünnt, so kann man die ganze Menge des Valerylens auf einmal damit behandeln, da die Erhitzung erst nach einiger Zeit bei öfterem Schütteln eintritt. In dem Maſse, als die angewendete Säure verdünnter ist, wird das Product reicher an dem Aether $2\,C_5H_8, H_2O$ und an Trivalerylen. Chlorzink bewirkt bei 160 bis 180° dieselbe Veränderung des Valerylens wie die Schwefelsäure.

Furfurinsäurealkohol.

Furfurinsäurealkohol, $C_5H_6O_2$, entsteht nach einer vorläufigen Mittheilung von C. Stalman (1) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Furfurinsäure als zähflüssiges, lichtbraunes, in Wasser unlösliches und bei der Destillation sich zersetzendes Liquidum.

Hexoylen und Decenylen.

Reboul und Truchot (2) haben nachgewiesen, daſs neben der Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}, eine parallele Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe existirt, deren Constitution durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}\\C_nH_{2n-1}\end{matrix}\right\}$ ausgedrückt ist, welche andeutet, daſs sie durch das Zusammentreten zweier identischer Atomgruppen gebildet sind. Da die Zahl der in diesen letzteren Kohlenwasserstoffen enthaltenen Kohlenstoffatome nothwendig eine gerade sein muſs, so kann nicht einem jeden Glied der Acetylenreihe eine isomere Verbindung aus der neuen Reihe entsprechen, sondern nur denjenigen Gliedern, in welchen n eine gerade Zahl ist. Beispiele hierfür sind :

Hexoylen	Siedep.	Diallyl	Siedep.
C_6H_{10}	76-80°	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}$	59°.
Decenylen		Rutylen	
$C_{10}H_{18}$	165°	$\left.\begin{matrix}C_5H_9\\C_5H_9\end{matrix}\right\}$	150°.

Bezüglich des Hexylens bestätigen Reboul und Truchot

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 47. — (2) Compt. rend. LXV, 73; Bull. soc. chim. [2] VIII, 422; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 246; Zeitschr. Chem. 1867, 514; Chem. Centr. 1868, 206.

Hexoylen und Decenylen.

die früheren Angaben von Caventou (1). Das Hexylenbromür liefert bei der Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge ein durch fractionirte Destillation trennbares Gemenge von Hexylen und *Monobromhexylen*, $C_6H_{11}Br$ (Siedep. 138°, spec. Gew. 1,17 bei 15°). Aus dem letzteren entsteht bei 12 stündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung auf 150° das *Hexoylen*, als durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,71 bei 13° und dem Siedep. 76 bis 80°. Versetzt man das gut abgekühlte Hexoylen tropfenweise mit Brom, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet, so zeigt die resultirende Flüssigkeit nahezu die Zusammensetzung des *Hexoylendibromids*, $C_6H_{10}Br_2$; mit überschüssigem Brom bildet sich unter beträchtlicher Entwickelung von Bromwasserstoff flüssiges *Hexoylentetrabromid*, $C_6H_{10}Br_4$. Das Hexoylen verhält sich demnach gegen Brom wie das mit ihm homologe Valerylen, und nicht wie das (ein krystallisirtes Tetrabromid bildende) Diallyl. — Dafs das von Bauer beschriebene Rutylen mit Diallyl homolog ist, dafür spricht einerseits seine Bildung durch das Austreten von 2 Mol. Bromwasserstoff aus dem Diamylenbromür, $(C_5H_{10})_2Br_2$, und andererseits die von Reboul und Truchot nachgewiesene Bildung des dem Hexoylen homologen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$. Wenn man Decylen, $C_{10}H_{20}$ — wie es nach dem Verfahren von Pelouze und Cahours (2) durch Zersetzung des Chlordecyls, $C_{10}H_{21}Cl$, mit alkoholischer Kalilösung erhalten wird — mit Brom behandelt, so bildet sich Decylendibromür, $C_{10}H_{20}Br_2$, und dieses liefert (nach vorherigem Erhitzen bis zum Zersetzungspunkt) mit alkoholischer Kalilösung ein durch Wasser ausfällbares Gemenge von Decylen und *Monobromdecylen*, $C_{10}H_{19}Br$. Das letztere ist, nach der Abscheidung durch fractionirte Destillation, eine farblose, allmälig sich bräunende Flüssigkeit von dem spec.

(1) Jahresber. f. 1864, 510. — (2) Jahresber. f. 1863, 529 f.

Gew. 1,109 bei 15° und von dem annähernden Siedep. 215°. Wird es in geschlossenem Gefäfs 6 Stunden lang mit 3 Vol. heifs gesättigter alkoholischer Kalilösung auf 180° erhitzt, so entsteht ein Gemenge, welches neben unverändert gebliebenem Monobromdecylen und Aethyldecyläther, $\mathrm{C_2H_5}$, $\mathrm{C_{10}H_{19}}$, O, den als *Decenylen* bezeichneten Kohlenwasserstoff $\mathrm{C_{10}H_{18}}$ enthält, der durch fractionirte Destillation (schliefslich über Natrium) abgeschieden wird. Das Decenylen riecht schwach zwiebelartig, siedet gegen 165° und bildet bei guter Abkühlung mit Brom zuerst das flüssige *Decenylendibromid*, $\mathrm{C_{10}H_{18}Br_2}$, welches bei mehrstündiger Berührung mit einem Ueberschufs an Brom unter Entwickelung von Bromwasserstoff in eine dicke schwere Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\mathrm{C_{10}H_{18}Br_4}$ übergeht.

Ceten und Cetylen.

J. J. Chydenius (1) hat einige Derivate des Cetens, $\mathrm{C_{16}H_{32}}$, untersucht. Fügt man Brom tropfenweise zu in Wasser befindlichem Ceten, so bildet sich sehr leicht *Cetenbromür*, $\mathrm{C_{16}H_{32}Br_2}$, als gelbliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche bei der Destillation, auch im leeren Raum, sich zersetzt. Mit alkoholischer Kalilösung zerfällt es in Bromkalium und *Monobromceten*, $\mathrm{C_{16}H_{31}Br}$, eine gelbliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit. Das Ceten verbindet sich auch direct mit Chlor, jedoch ist es schwierig, Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. Leitet man Chlor zu auf Wasser schwimmendem Ceten, so erhält man schliefslich einen halbflüssigen Körper, welcher 51,15 pC. Chlor, also auf 1 Mol. Ceten mehr als 6 und weniger als 7 At. Chlor enthält. — Destillirt man das Monobromceten mit Natriumalkoholat oder Kalkhydrat, so bildet sich neben Alkohol oder Wasser ein neuer, dem Acetylen homologer Kohlenwasserstoff, das *Cetylen*, $\mathrm{C_{16}H_{30}}$. Dieses ist, durch Destillation über Natrium von

(1) Compt. rend. LXIV, 180; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 267; Zeitschr. Chem. 1867, 152; J. pr. Chem. CI, 282; Chem. Centr. 1868, 59.

Ceten und Cetylen.

allem Brom befreit, eine farblose ölige Flüssigkeit von geringerem spec. Gew. als das des Wassers; es siedet ohne Zersetzung bei 280 bis 285°, erstarrt in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether, wird bei —25° wieder flüssig und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Mit 1 Mol. Brom verbindet sich das Cetylen zu einer schweren gelben Flüssigkeit, welche durch alkoholische Kalilösung sehr leicht unter Bildung von Bromkalium und einer dunkel gefärbten bromhaltigen Flüssigkeit angegriffen wird. Diese letztere liefert bei vollständiger Entziehung des Broms einen farblosen Kohlenwasserstoff, der zum gröfseren Theil aus bei 275° siedendem Ceten besteht. — Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Cetenbromür mit oxals. Silber auf 100° erhält man Oxalsäure und Cetylen :

Cetenbromür		Oxals. Silber		Cetylen		Oxalsäure		
$C_{16}H_{32}Br_2$	+	$C_2Ag_2O_4$	=	$C_{16}H_{30}$	+	$C_2H_2O_4$	+	2 AgBr.

Erhitzt man das Cetenbromür mit essigs. Silber und Eisessig auf 130 bis 140°, so entsteht neben Bromsilber eine halbflüssige Masse, welche vermuthlich die Essigsäureverbindung des gesuchten Cetenglycols enthält.

Cholesterin.

Vermischt man, nach J. Wislicenus und W. Moldenhauer (1), eine Lösung von trockenem und (durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aetheralkohol) gereinigtem Cholesterin in Schwefelkohlenstoff mit einer verdünnten Lösung von Brom in demselben Mittel, so tritt unter merklicher Temperaturerhöhung und ohne Bildung von Bromwasserstoff Entfärbung ein und die Lösung hinterläfst dann beim freiwilligen Verdunsten *Cholesterindibromür*, $C_{26}H_{44}OBr_2$. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Aetheralkohol weifse nadelförmige Krystalle, welche sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol aber leicht in Aether lösen, beim Er-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 175; Zeitschr. Chem. 1868, 122; Chem. Centr. 1868, 429; Bull. soc. chim. [2] X, 158.

hitzen unter Verkohlung schmelzen und bei der Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Cholesterin übergehen. Läfst man das Brom in ätherischer Lösung auf Cholesterin einwirken, so bildet sich, wie es scheint, dieselbe Bromverbindung, die aber dann nicht leicht rein erhalten werden kann.

Phenylverbindungen und Verwandtes. Theorie der aromatischen Verbindungen.

M. Berthelot (1) hat Seine im vorjährigen Berichte S. 517 und 546 bereits erwähnte Ansicht über die Constitution der aromatischen Verbindungen ausführlicher dargelegt. Auf Grund Seiner synthetischen Untersuchungen betrachtet Er die Genesis der aromatischen Kohlenwasserstoffe ebenso wie die der Reihe der Fettkörper als auf polymerer Condensation nicht gesättigter Verbindungen beruhend, und denkt sich diese in der Weise erfolgend, dafs die im Kerne noch freien Affinitäten durch den Eintritt eines gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffs befriedigt werden, *welcher letztere dadurch aber in seinem Sättigungszustande nicht alterirt wird.* Wie sich die Kohlenwasserstoffe der Fettsäurereihe von dem Methylen ($\mathrm{CH_4}$ minus $\mathrm{H_2}$) ableiten, indem der fehlende Wasserstoff durch ein gleiches Gasvolum eines anderen Kohlenwasserstoffs (mag dieser gesättigt sein oder nicht) ersetzt wird, so entstehen die aromatischen aus dem Acetylen ($\mathrm{C_2H_6}$ minus $\mathrm{H_4}$), indem Acetylen oder ein Derivat desselben an die Stelle des fehlenden Wasserstoffs tritt. Man hat

Methylen	Aethylen	Methyl (Aethylwasserstoff)	Propylen
$\mathrm{CH_2(-)}$	$\mathrm{CH_2(CH_2)}$	$\mathrm{CH_2(CH_4)}$	$\mathrm{CH_2(C_2H_4)(-)}$

Acetylen	Benzol
$\mathrm{C_2H_2(-)(-)}$	$\mathrm{C_2H_2[C_2H_2(-)(-)][C_2H_2(-)(-)]}$ (2).

Das Benzol ist daher fähig, diese Lücken theilweise (durch $3\,\mathrm{Cl_2}$ oder $3\,\mathrm{Br_2}$) oder vollständig (durch Wasserstoff bei

(1) Ann. ch. phys. [4] XII, 64; Bull. soc. chim. [2] VII, 310. — (2) Berthelot bezeichnet das Acetylen als der zweiten Ordnung, das Benzol als der vierten Ordnung der unvollständigen Kohlenwasserstoffe angehörend.

Theorie der aromatischen Verbindungen.

dem Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 280°) auszufüllen. Daſs dasselbe sich gleichwohl bei vielen Reactionen wie eine gesättigte, dem Methylwasserstoff vergleichbare Verbindung verhält, erklärt Berthelot durch die Annahme, daſs die beiden eingetretenen Acetylengruppen eine untergeordnete Rolle spielen und nur ausnahmsweise sich zu sättigen streben. Dieselbe Interpretation gilt für die durch äquivalente Substitution mittelst einer gesättigten Verbindung entstehenden Derivate der Kohlenwasserstoffe, z. B.

Phenol	Anilin	Benzoësäure
$C_6H_4(H_2O)$	$C_6H_4(NH_3)$	$C_6H_4(CH_2O_2)$,

welche bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoff ebenfalls Hexylwasserstoff liefern, sowie für die höheren Homologen des Benzols, da die Homologie nach Berthelot auf dem Ersatz von Wasserstoff (H_2) durch ein gleiches Volum Methylwasserstoff beruht. Man hat

Benzol	Toluol	Xylol
$C_6H_4(H_2)$	$C_6H_4(CH_4)$	$C_7H_6(CH_4)$.

Berthelot wendet diese Theorie (welche die Beständigkeit der aromatischen Verbindungen offenbar *nicht* erklärt) auch auf das Styrol, das Naphtalinhydrür, Naphtalin und andere polymere Derivate des Acetylens an. Wir können aber auf diese Entwickelungen, ebenso wie auf eine weitere Abhandlung (1), in welcher derselbe Forscher dasjenige zusammenfaſst, was sich bezüglich der gleichzeitigen Bildung homologer Kohlenwasserstoffe bei der trockenen Destillation aus Seinen bisherigen Untersuchungen ergeben hat, nur hinweisen.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

Berthelot (2) hat ferner die in dem Steinkohlentheer enthaltenen Producte einer genaueren Untersuchung unter-

(1) Ann. ch. phys. [4] XII, 145; Bull. soc. chim. [2] VIII, 306; Chem. Centr. 1868, 398. — (2) Ann. ch. phys. [4] XII, 195; Bull. soc. chim. [2] VIII, 226; im Auszug Compt. rend. LXV, 465, 507; Instit. 1867, 314; J. pharm. [4] VI, 338; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 367, 372; Zeitschr. Chem. 1867, 713; J. pr. Chem. CV, 15; Sill. Am. J. [2] XLIV, 418. — Ferner über die Bestandtheile des rohen Anthracens Bull. soc. chim. [2] VII, 48; Zeitschr. Chem. 1867, 221; Chem. Centr. 1867, 823.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

worfen und in den schwerer flüchtigen Oelen und dem rohen sogenannten Anthracen eine Reihe von Kohlenwasserstoffen aufgefunden, die z. Th. überhaupt noch nicht bekannt, z. Th. wenigstens nicht im Theer nachgewiesen waren, und von welchen Er in Seiner ersten Mittheilung das Styrol, Cymol, Naphtalinhydrür, Anthracen und dessen höhere Homologe, Acenaphten, Fluoren, Chrysen, Benzerythren und einen nicht benannten neuen Kohlenwasserstoff bespricht.

A. Aus den Theerölen isolirbare Kohlenwasserstoffe. Das Vorkommen und die Nachweisung des *Styrols* wurde schon im vorjährigen Berichte S. 615 angeführt. *Cymol* (1) isolirte Berthelot aus dem in der Nähe von 180° destillirten naphtalinhaltigen Antheil des Theeröls in folgender Weise. Durch fractionirte Destillation wurde zunächst das unter 175° und über 190° Uebergehende getrennt (der flüssige, in der Retorte zurückbleibende und das Naphtalin durchtränkende Antheil wurde dem Destillat zugesetzt), bei der zweiten Fractionirung dann das zwischen 178 und 185° Destillirende gesammelt und das Naphtalin aus diesem Product durch alkoholische Pikrinsäurelösung gefällt. Das aus der alkoholischen Mutterlauge mit ammoniakalischem Wasser abgeschiedene Oel ergab durch öftere Rectification einen zwischen 179 und 180° siedenden Antheil, dessen Zusammensetzung der Formel $G_{10}H_{14}$ entsprach und der gegen Salpetersäure und Schwefelsäure das Verhalten der Homologen des Benzols zeigte. Mit dem 80 fachen Gewicht gesättigter wässeriger Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt lieferte dieser Kohlenwasserstoff als Hauptproduct Decylwasserstoff, $G_{10}H_{22}$, neben wenig eines sehr flüchtigen Hydrürs (Hexylwasserstoff?). Berthelot betrachtet denselben daher ungeachtet des abnormen Siedepunktes (Cumol siedet bei 166°) als wahres Cymol (Tetramethylbenzol), dem

(1) Vgl. Jahresber. f. 1865, 515, 560.

vielleicht geringe Mengen des metameren Diäthylbenzols beigemischt sind. *Naphtalinhydrür*, $G_{10}H_{10}$, ist in dem zwischen 200 und 220° siedenden Antheil der schweren Oele enthalten und kann aus demselben nach der Behandlung mit alkalischer Lauge und verdünnter Schwefelsäure durch Rectificiren, Abscheiden des Naphtalins mittelst alkoholischer Pikrinsäurelösung, und weitere Behandlung wie oben für das Cymol angegeben isolirt werden. Es besitzt einen starken unangenehmen Geruch, siedet bei 205° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Naphtalin entstehenden überein (vgl. bei Naphtalin). — *Fluoren.* Dieser neue Kohlenwasserstoff bildet sich bei der Zersetzung des Retens durch Wärme, und ist sowohl im rohen Anthracen als in dem schweren Theeröle enthalten, aus welchem letzteren er am leichtesten in folgender Weise dargestellt wird. Man unterwirft das von den ausgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffen getrennte Oel der fractionirten Destillation, um das zwischen 300 und 350° Flüchtige zu isoliren, und rectificirt diesen Antheil, indem man das zwischen 300 und 340° Uebergehende gesondert aufsammelt. In der Ruhe scheidet sich daraus ein krystallinischer Körper ab. Man preſst denselben aus, destillirt ihn und reinigt die zwischen 300 und 305° destillirende Fraction, die hauptsächlich aus Fluoren nebst einem sauerstoffhaltigen Körper besteht, durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol und schlieſsliche Destillation, bei welcher das Fluoren gegen 300° übergeht. Es ist blätterig, weiſs mit schöner violetter Fluorescenz. Sein Geruch ist süſslich, durchdringend und den Athmungsorganen beschwerlich. Es schmilzt bei 113° und siedet bei 305° (corr.), sublimirt aber schon im Wasserbade langsam in körnigen Massen. Es ist wenig in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Alkohol löslich und verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom, Jod und Kalium ähnlich wie das Anthracen (S. 597). Löst man es in der Siedehitze in einer

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung, so krystallisiren beim Verdunsten rothe Nadeln einer Verbindung, die in Theerölen sehr leicht löslich und durch Alkohol leicht zersetzbar ist. Mit Fritzsche's Reagens (S. 603) bildet das Fluoren rhombische gelbbraune Lamellen. Seine Formel wurde noch nicht festgestellt (die Analyse ergab Є 93,5 bis 94 pC.; H 6,5 bis 6,2 pC.). *Acenaphten* (Acetylonaphtalin), $Є_{12}H_{10}$ = $Є_2H_2(Є_{10}H_8)$, findet sich in dem zwischen 260 und 340° destillirenden Theil der schweren Theeröle. Man trennt durch fractionirte Destillation das zwischen 270 und 290° Destillirende und überläſst es der Ruhe, wo das Acenaphten in groſsen durchsichtigen Prismen auskrystallisirt, aus deren Mutterlauge durch nochmalige Destillation und Abkühlung ein weiterer Antheil gewonnen wird. Durch Auflösen der zwischen Papier gepreſsten Krystalle in dem 10- bis 15fachen Gewicht kochenden Alkohols und sehr langsames Abkühlen wird es gereinigt. Das Acenaphten ist auch in den festen Kohlenwasserstoffen enthalten, welche aus den zwischen 300 und 400° flüchtigen Theerölen allmälig krystallisiren und geht bei der Destillation derselben nebst dem Fluoren zuerst über. Läſst man dieses feste Destillat aus leichtem Theeröl umkrystallisiren, so schieſst zuerst das Fluoren an und das Acenaphten concentrirt sich in der Mutterlauge, aus welcher es sich bei vorsichtigem Verdunsten zuletzt abscheidet. Auch kann es aus dem erwähnten festen Gemenge durch Sublimation in einem Kolben, dessen Boden auf 100° erhitzt ist, isolirt werden. Es bildet sich ferner, wenn ein Gemenge von Naphtalindampf und Aethylen durch eine zu lebhaftem Rothglühen erhitzte Porcellanröhre geleitet wird und läſst sich aus dem Producte gewinnen, indem man den zwischen 270 und 300° destillirenden Antheil desselben aus Alkohol umkrystallisirt (1). Das Acenaphten krystallisirt aus der

(1) Vgl. ferner Jahresber. f. 1866, 545.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

alkoholischen Lösung in farblosen glänzenden nadelförmigen Prismen, die bis zu 0,1 Met. Länge erreichen, aus der Lösung in schweren Theerölen in voluminösen harten und brüchigen Krystallen. Sein Geruch ist dem des Naphtalins ähnlich, aber schwächer. Es ist schwerer als Wasser, schmilzt etwas über 100°, erstarrt bei 93° und siedet bei 284 bis 285° (corr.). In kochendem Alkohol ist es leicht löslich, scheidet sich aber aus der Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Aus einer Mischung der alkoholischen Lösungen von Acenaphten und Pikrinsäure krystallisirt die Pikrinsäureverbindung, $\mathrm{C_{12}H_{10}, C_6H_3(NO_2)_3O}$, rasch in orangegelben Nadeln, aus einer Lösung gleicher Molecüle der beiden Substanzen in kochendem Alkohol in Lamellen. Mit Fritzsche's Reagens verdampft bildet das Acenaphten rothe, theilweise gekrümmte und fächerförmig verästelte Nadeln. In rauchender und in gewöhnlicher Schwefelsäure löst es sich unter Bildung von Acenaphtenschwefelsäure, welche durch kleine Mengen von Salpetersäure grün gefärbt wird und deren Salze sämmtlich leicht löslich sind. Salpetersäure wirkt auf Acenaphten mit Heftigkeit ein. Zerreibt man den Kohlenwasserstoff unter Abkühlung mit der Säure, bis diese gesättigt ist, so erstarrt die Lösung nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse von *Dinitroacenaphten*, $\mathrm{C_{12}H_8(NO_2)_2}$, das in Alkohol selbst in der Siedehitze fast unlöslich, in Aether schwer löslich ist, von kochenden leichten Theerölen aber reichlich aufgenommen wird und aus dieser Lösung in braungelben spiefsigen Nadeln krystallisirt. Die Mutterlauge dieser Krystalle hinterläfst bei freiwilligem Verdunsten zuletzt braune, aus Nädelchen bestehende Körner einer Verbindung von Mono- und Dinitroacenaphten, $\mathrm{C_{12}H_8(NO_2)_2 + C_{12}H_9(NO_2)}$. Natrium wirkt auf Acenaphten nicht ein, Kalium bildet unter Entwickelung von Wasserstoff *Acenaphten-Kalium*, $\mathrm{C_{12}H_9K}$, als schwarze unlösliche Masse, durch Wasser unter Rückbildung von Acenaphten zersetzbar. Auch Brom reagirt heftig. Wendet man eine ätherische Lösung des Kohlen-

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

wasserstoffs an, welcher man Brom bis zur gelblichen Färbung zusetzt, so bleibt nach dem Verdunsten ein dickliches Oel, in welchem sich wenige blätterige Krystalle, wahrscheinlich von *Monobromacenaphten*, $C_{12}H_9Br$, ausbilden. In dem flüchtigsten Antheil des amerikanischen Petroleums gelöst und unter Abkühlung mit etwas überschüssigem Brom (4 Th. auf 1 Th. Kohlenwasserstoff) versetzt, geht es in das Bromür $C_{12}H_{10}Br_6$ über, das in kleinen Körnern auskrystallisirt, während ein flüssiges Substitutionsproduct gelöst bleibt; durch Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol wird das Bromür in feinen weifsen Nadeln erhalten. Mit Jod bis zu seinem Siedepunkt erhitzt wird das Acenaphten unter Entwickelung von Jodwasserstoff und Bildung einer kohligen Materie zersetzt; bei 100° scheint es durch Jod in eine polymere Verbindung verwandelt zu werden, die nach der Behandlung mit schwefliger Säure und kochendem Alkohol als brauner klebriger, in Alkohol fast unlöslicher Körper zurückbleibt. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff wirken in wässeriger Lösung nicht auf Acenaphten ein. Mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff auf 100° erhitzt bildet es ein flüssiges, gegen 270° siedendes Hydrür, vielleicht *Acenaphtenhydrür*, $C_{12}H_{12}$, neben der durch das abgeschiedene Jod erzeugten polymeren Modification. Bei 280° bildet es mit 20 Th. wässerigen Jodwasserstoffs als Hauptproducte Naphtalinhydrür und Aethylwasserstoff, nach der Gleichung

$$\underset{\text{Acenaphten}}{C_{12}H_{10}} + 3\,H_2 = \underset{\text{Naphtalinhydrür}}{C_{10}H_{10}} + \underset{\text{Aethylwasserstoff}}{C_2H_6}$$

und in kleineren Mengen Acenaphtenhydrüre. Mit 80 Th. Jodwasserstoff liefert es bei derselben Temperatur Decylwasserstoff, $C_{10}H_{22}$ (Siedep. gegen 160°), als Hauptproduct; ferner Octylwasserstoff, C_8H_{10} (Siedep. zwischen 115 und 120°); Aethylwasserstoff, Spuren von Hexylwasserstoff und eine bei 360° noch nicht flüchtige Substanz, wahrscheinlich ein Polymeres.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers

B. In dem bei der Destillation des Steinkohlentheers nach dem Naphtalin übergehenden Gemenge fester Kohlenwasserstoffe, dem sogen. rohen Anthracen, hat Berthelot die folgenden Verbindungen nachgewiesen. — 1) Der flüchtigere, unterhalb 320° destillirende Antheil enthält einen Kohlenwasserstoff, welcher aus der heifs bereiteten alkoholischen Lösung bei der Abkühlung in grofsen polygonalen Lamellen mit krummen Kanten krystallisirt, bei 60° zu schmelzen beginnt, aber erst bei 85° vollständig flüssig wird und bei 260° siedet. Er ist in Alkohol und Kohlenwasserstoffen leichter löslich als das Anthracen. Mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung erhitzt bildet er orangegelbe Nadeln der Pikrinsäureverbindung. Dieser Kohlenwasserstoff (der, wie das Verhalten beim Schmelzen zeigt, nicht vollkommen rein erhalten wurde) läfst sich auch aus dem rohen Naphtalin gewinnen, findet sich aber im Steinkohlentheer überhaupt nur in geringer Menge. — 2) *Anthracen*, $C_{14}H_{10}$. Zur Darstellung desselben befreit man das rohe Anthracen durch Pressen vom anhängenden Oel, unterwirft es der Destillation, bei welcher man das von 340 bis über 360° Uebergehende gesondert sammelt, destillirt von dieser Fraction alles unter 350° Siedende ab und löst den zum grösten Theil aus Anthracen bestehenden Rückstand in siedendem Theeröl (vom Siedep. 120 bis 150°). Man filtrirt kochend, prefst die beim Erkalten erhaltene Krystallisation zur Entfernung des Oels, wiederholt diese Behandlung mehrmals und läfst zuletzt aus Alkohol krystallisiren. Das noch etwas gelblich gefärbte Product wird durch vorsichtige Sublimation in einer Retorte vollkommen rein und weifs erhalten. Es bildet gut ausgebildete rhombische, meist sechsseitige Tafeln mit violetter Fluorescenz. Das nicht sublimirte ist gelblich, ohne Fluorescenz und krystallisirt in gekrümmten Blättchen von nicht bestimmbarer Form. Bezüglich seiner Eigenschaften bestätigt Berthelot die Angaben von Anderson (1) und Lim-

(1) Jahresber. f. 1861, 676.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

pricht (1). Durch Jod wird es schon bei 100° in eine braune jodhaltige Substanz verwandelt; mit Kalium bildet es ein schwarzes Product, das mit den aus Naphtalin und Cumol entstehenden Analogie hat; mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung (vgl. S. 604), mit dem Reagens von Fritzsche (S. 603) violettrosenfarbene Tafeln, oder im nicht vollkommen reinen Zustande blaue Lamellen (2). Mit 20 Th. wässerigem Jodwasserstoff auf 280° erhitzt liefert es als Hauptproduct Toluol, ferner eine Spur Benzol und kleine Mengen eines flüssigen Kohlenwasserstoffs, der *Anthracenhydrür*, $G_{14}H_{14}$, zu sein scheint. Mit dem 100fachen Gewicht der Säure erhitzt bildet es Tetradecylhydrür, $G_{14}H_{30}$ (Siedep. 240°), als Hauptproduct, Heptylhydrür, G_7H_{16} (Siedep. 95°), in geringer Menge und einen öligen, über 360° flüchtigen Körper von der wahr-

(1) Jahresber. f. 1866, 592. — Auch den Schmelzpunkt des Anthracens nimmt Berthelot wie Anderson bei 213°, den Erstarrungspunkt bei 210° liegend an, ohne diese Zahlen als genau zu betrachten. Er macht (Ann. ch. phys. [4] XII, 193) auf die Schwierigkeit aufmerksam, welche die Bestimmung des Schmelzpunktes bei fetten, wachsartigen und harzigen Körpern überhaupt darbietet, sofern bei diesen Substanzen die Ueberschmelzung eine normale und regelmäfsige Erscheinung ist, und die Temperatur, welche das Thermometer in der erstarrenden Masse angiebt, häufig den wahren Schmelzpunkt nicht erreicht, besonders dann, wenn kleine Mengen der Substanz zur Bestimmung dienen. Bei Anthracen und harzigen Körpern ist der Schmelzpunkt überdiefs nicht unveränderlich, sondern (ähnlich wie bei Schwefel) mit dem Zustand, welchen die Substanz durch vorhergehendes Schmelzen, stärkeres Erhitzen, rasche oder langsame Abkühlung angenommen hat, variirend. Man erhält daher bei einer zweiten Bestimmung des Schmelzpunktes mit schon geschmolzen gewesenem Anthracen meistens ein abweichendes Resultat. — (2) Fritzsche, welcher (N. Petersb. acad. Bull. XII, 152; Zeitschr. Chem. 1868, 57; Chem. Centr. 1868, 60; Bull. soc. chim. [2] VIII, 195) diese blaue Verbindung mit dem von Berthelot dargestellten nicht ganz reinen Kohlenwasserstoff ebenfalls erhielt, betrachtet auf Grund derselben Berthelot's Anthracen als ganz verschieden von Seinem Körper $G_{14}H_{10}$ (vgl. S. 601). Berthelot fand aber (Bull. soc. chim. [2] VIII, 225), dafs derselbe Kohlenwasserstoff nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol mit Fritzsche's Reagens die normale violettrothe Verbindung gab.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

scheinlichen Formel $C_{28}H_{58}$. — Nach einer weiteren Mittheilung von Berthelot bildet sich Anthracen auch bei der Zersetzung des Acetylens durch Wärme [durch die Einwirkung des Benzols auf Styrol (1)] und krystallisirt aus dem bei 360⁰ destillirenden Antheil des Productes. Dieses, sowie das synthetisch dargestellte Anthracen überhaupt (2), stimmt nach Berthelot in allen Eigenschaften vollkommen mit dem im Theer enthaltenen, von Anderson und Fritzsche (von Diesem als Körper $C_{14}H_{10}$) beschriebenen überein. — 3) Der schwerer flüchtige Antheil von der Destillation des rohen Anthracens enthält mehrere Kohlenwasserstoffe, welche dem Anthracen in ihrem Verhalten ähnlich sind, von demselben aber durch niedrigeren Schmelzpunkt (190 bis 195⁰) und gröfsere Löslichkeit abweichen. Berthelot betrachtet dieselben als die höheren, zwischen dem Anthracen und dem Reten ($C_{18}H_{18}$) liegenden Homologen (das von Dumas und Laurent beschriebene Paranaphtalin oder Anthracen hält Berthelot für ein ähnliches Gemenge); Reten konnte aus dem rohen Anthracen nicht isolirt werden(3). — 4) *Chrysen* (4) und *Benzerythren* (5) sind im letzten Antheil des Destillats und im Destillationsrückstand enthalten. Noch reichlicher finden sich dieselben in dem rothgelben Product, welches bei der trockenen Destillation des trockenen Tannenholztheers (*brai sec*) zuletzt übergeht. — Berthelot vermuthet ferner im Theer noch ein zweites *Naphtalinhydrür*, $C_{10}H_{12}$, so wie *Acenaphtenhydrür*, $C_{12}H_{12}$

(1) Jahresber. f. 1866, 545. — (2) Ebendaselbst, 542, 543, 547, 592. — (3) Dafs die höheren Homologen des Anthracens leichter schmelzbar und leichter löslich sind als dieses, hält Berthelot für eine Eigenthümlichkeit der Reihe. Er constatirte durch einen besonderen Versuch, dafs auch das Reten (Schmelzp. 95⁰), welches Er als das vierte Glied betrachtet, löslicher ist als Anthracen. Aus einer (bei 170⁰ schmelzenden) Mischung von 4 Th. Anthracen und 1 Th. Reten ging nach dem Auflösen in kochendem Alkohol fast alles Anthracen in die erste Krystallisation über. — (4) Jahresber. f. 1866, 541, 542, 544. — (5) Ebendaselbst, 541.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

(Siedep. zwischen 250 und 270°), und *Anthracenhydrür*, $C_{14}H_{14}$ (Siedep. gegen 285°); im reinen Zustand wurden aber diese Verbindungen nicht isolirt. — Derselbe Forscher (1) hat ferner die Bildungsweise der in dem Steinkohlentheer enthaltenen Kohlenwasserstoffe besprochen. Methylwasserstoff, Aethylen und Benzol betrachtet Er als die primitiven Producte, aus welchen alle anderen durch Spaltungsvorgänge oder durch Synthese, entweder aus den freien Kohlenwasserstoffen (so das Styrol, Naphtalin, Anthracen u. a.), oder aus den nascirenden (Toluol und höhere Homologe; vgl. bei Toluol) entstehen. Bezüglich der sauerstoffhaltigen und stickstoffhaltigen Verbindungen giebt Er vorläufig nur an, dafs Phenol sich bei der Einwirkung von Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd oder Essigsäure auf Benzol nicht in merklicher Menge bildet und dafs eine Mischung von Benzoldampf und Ammoniak, durch eine rothglühende Porcellanröhre geleitet, zwar kleine Mengen von Anilin liefert, der gröfste Theil des Benzols sich aber wie bei dem Erhitzen für sich zersetzt.

Nach Berthelot (2) besitzen die aromatischen Kohlenwasserstoffe eben so wie das Terpentinöl, aber in geringerem Grade, das Vermögen Indigo zu entfärben. Am stärksten ist diese Eigenschaft bei dem Toluol ausgesprochen, am schwächsten bei Benzol; Naphtalin zeigt sie nicht.

J. Fritzsche (3) berichtet in einer vorläufigen Mittheilung über einige Resultate, die Er bei fortgesetzten Untersuchungen über die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, insbesondere den Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{10}$ (4) erhalten hat. In reinem Zustande stellte

(1) Ann. ch. phys. [4] XII, 81; Bull. soc. chim. [2] VII, 113; Zeitschr. Chem. 1867, 379; Chem. Centr. 1867, 833. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 109. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. XI, 385; im Auszug Compt. rend. LXIV, 1035; Instit. 1867, 170; Bull. soc. chim. [2] VIII, 191; J. pr. Chem. CI, 331; Zeitschr. Chem. 1867, 289; Chem. Centr. 1867, 449. — (4) Jahresber. f. 1857, 457.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

Er diesen Körper dar durch Auflösen des Rohproductes in heifsem Steinkohlentheeröl und wiederholtes Umkrystallisiren des jedesmal zuerst sich abscheidenden schwerer schmelzbaren Antheils, bis die unten angegebenen Krystallisationserscheinungen eintraten. Die hartnäckig anhaftende, von Chrysogen herrührende gelbe Färbung wird durch kurzes Aussetzen an das Sonnenlicht beseitigt. Zweckmäfsig ist es, den Kohlenwasserstoff zuletzt noch mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung auszukochen, um eine mögliche Beimengung eines leichter löslichen Körpers von noch höherem Schmelzpunkt zu entfernen. So gereinigt schmilzt dieser Kohlenwasserstoff, den Fritzsche vorläufig nicht benennt und nicht als Anthracen betrachtet (1), annähernd gegen 207°. Er krystallisirt aus seinen Lösungen in gut ausgebildeten, regelmäfsigen, vier- oder sechsseitigen Tafeln mit schöner violetter Fluorescenz, bei langsamem Erkalten gröfserer Mengen der durch Chrysogen noch gelb gefärbten alkoholischen Lösung in bestimmbaren Krystallen, welche nach v. Kokscharoff's Messungen dem monoklinometrischen System angehören und die Combination $0P . \infty P . +P . +2P\infty$ zeigen, mit dem Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,422 : 1 : 1,878. Die leichte Krystallisirbarkeit ist für den Körper $C_{14}H_{10}$ characteristisch. Einige Tropfen der ätherischen Lösung hinterlassen bei dem Verdunsten auf einer Glasplatte einen durchsichtigen Fleck, der unter dem Mikroscop vollkommen krystallinisch erscheint. Ein anderer, dem genannten sehr nahe stehender und denselben begleitender Kohlenwasserstoff scheidet sich dagegen aus der alkoholischen Lösung in gewundenen Blättern aus und bleibt bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung als nicht krystallinischer wulstiger Rand zurück. Durch längere Einwir-

(1) und dessen Identität mit dem von Anderson (Jahresber. f. 1861, 676), Limpricht (Jahresber. f. 1866, 592) und Berthelot (dieser Bericht S. 597) beschriebenen Anthracen Ihm zweifelhaft erscheint.

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

kung des Lichtes werden diese beiden Kohlenwasserstoffe modificirt. Der Körper $C_{14}H_{10}$ geht dadurch in eine Substanz über, die sich in mikroscopischen Kryställchen (flachen Prismen oder sechsseitigen Tafeln) ausscheidet, in allen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, von Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen wird und schwieriger schmilzt als die ursprüngliche Verbindung, in welche sie aber durch bloſses Schmelzen wieder zurückverwandelt wird. Aehnlich verhält sich der aus dem erwähnten Kohlenwasserstoff entstehende Parakörper, der sich in blätterigen Massen ausscheidet. Bei der Reinigung ist auf diese eigenthümliche Lichtwirkung zu achten. — Zerreibt man den Körper $C_{14}H_{10}$ mit Eisessig zum dünnen Taig und setzt man tropfenweise Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 hinzu, so löst er sich bei guter Abkühlung allmälig ohne Gasentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein gelber harziger Körper gefällt wird. Der Ruhe überlassen erfüllt sich diese Flüssigkeit dagegen unter schwacher Gasentwickelung mit krystallinischen Producten; wird sie erwärmt, so giebt sie schon bei 50 bis 60° rothe Dämpfe aus und scheidet verschiedene, mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens variirende Producte aus, von welchen Fritzsche vorläufig die folgenden erwähnt. 1) Ein farbloser, in monoklinometrischen Krystallen anschieſsender, in Alkohol und Benzol löslicher Körper, der in der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Basen einen gelben Niederschlag bildet und durch anhaltendes Kochen mit Essigsäure zersetzt wird. 2) Eine in groſsen farblosen Prismen krystallisirende Substanz, deren alkoholische Lösung durch Basen unter Bildung einer Säure tief orangeroth gefärbt wird, und in deren mit Benzol bereiteter Lösung Ammoniak einen braunrothen amorphen Niederschlag erzeugt. 3) Ein Nitroproduct, das sich aus der gelben Flüssigkeit sowohl in der Kälte als nach dem Erhitzen in undeutlichen bräunlichen Kryställchen abscheidet, aber immer nur in geringer Menge entsteht. Fritzsche erhielt diese Substanz

Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

nicht in ganz reinem Zustande und hat sie daher auch nicht genauer untersucht. Sie ist sehr schwer löslich, wird nur von Benzol leichter aufgenommen und aus dieser Lösung durch Alkohol in gekrümmten bandartigen Blättern ausgeschieden. Sie widersteht einer Temperatur von 200° und verhält sich im Allgemeinen sehr indifferent, bildet aber mit allen festen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers (das Naphtalin ausgenommen), wie auch mit dem Reten, Chrysen und Idrialin characteristische krystallisirbare Verbindungen und wird dadurch für dieselben zu einem werthvollen Reagens. Bringt man einige Kryställchen des Körpers $\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{10}$ mit einem Tropfen der Lösung dieses Nitroproductes in Benzol auf eine Glasplatte, so beobachtet man unter dem Mikroscop sogleich die Bildung schöner violetter Rhomben. Die Verbindung zerfällt bei 170 bis 180°, indem der Körper $\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{10}$ sich verflüchtigt und das Nitroproduct unverändert zurückbleibt. Auch zersetzt sie sich beim Auflösen in Benzol (aus welchem zuerst das Nitroproduct krystallisirt) und bei der Behandlung mit einer Mischung von Essigsäure und Salpetersäure, welche nur den Kohlenwasserstoff auflöst. Der oben erwähnte, dem Kohlenwasserstoff $\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{10}$ nahestehende und denselben begleitende, aber durch niedrigeren (bei 190 bis 195° liegenden) Schmelzpunkt abweichende Körper giebt mit dem neuen Reagens eine dunklere, rothbraune, in Tafeln oder Prismen krystallisirende Verbindung. Die den beiden Kohlenwasserstoffen entsprechenden Parakörper verbinden sich dagegen nicht mit dem Nitroproduct. Mit Hülfe dieses neuen Reagens hat Fritzsche noch vier andere feste Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer unterschieden, von welchen der eine eine grasgrüne, der zweite eine ziegelrothe Verbindung giebt (diese beiden schmelzen gegen 190°), der dritte gegen 235° schmelzende mit dem Reagens tiefschwarzblaue tetragonale Blättchen bildet, und der vierte, der ebenfalls eine gefärbte Verbindung liefert, schon gegen 100° schmilzt.

Verhalten der Kohlenwasserstoffe zu Pikrinsäure.

Berthelot (1) hat gezeigt, dafs die Pikrinsäure, wie Fritzsche (2) schon gefunden hatte, ein werthvolles Hülfsmittel zur Unterscheidung und Characterisirung einiger Kohlenwasserstoffe abgiebt, wenn man sie unter gleichbleibenden Bedingungen anwendet. Er empfiehlt zu diesem Zweck eine bei 20 bis 30° gesättigte Lösung von Pikrinsäure in gewöhnlichem Alkohol zu benutzen und diese Lösung entweder 1) der kalt gesättigten alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs zuzusetzen, oder 2) mit der heifsen alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs zu mischen, oder 3) den Kohlenwasserstoff unter Erhitzen in der Pikrinsäurelösung aufzulösen. Die folgenden Kohlenwasserstoffe geben unter diesen Bedingungen Verbindungen. *Naphtalin.* Es ist der einzige feste Kohlenwasserstoff, dessen kalt gesättigte alkoholische Lösung durch Pikrinsäure gefällt wird. Die Verbindung bildet zarte sternförmig gruppirte gelbe Nadeln und ist in Alkohol leicht löslich. *Reten* bildet nach 2) oder 3) ähnliche orangegelbe Nadeln. *Anthracen* ebenso rubinrothe Nadeln, die noch leichter löslich sind als die vorhergehenden; die rothe alkoholische Lösung wird schon durch Zusatz von wenig Alkohol entfärbt. Andere im rohen Anthracen enthaltene Kohlenwasserstoffe geben dieselbe Reaction, die dem Anthracen und seinen Homologen eigenthümlich zu sein scheint. Auch der im rohen Anthracen enthaltene krystallisirbare, bei 260° siedende Kohlenwasserstoff (vgl. S. 597) bildet, in der alkoholischen Pikrinsäurelösung in der Siedehitze gelöst, eine in orangegelben Nadeln krystallisirende Verbindung. *Chrysen* giebt einen körnigen gelben Niederschlag, der nur nach 3) erhalten wird und aus mikroscopischen Nadeln besteht, die zu Schuppen vereinigt sind. Bei Gegenwart von Benzerythren gehen die Schuppen in braune kugelige Aggregate

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 30; Zeitschr. Chem. 1867, 211; Chem. Centr. 1867, 817; Zeitschr. anal. Chem. VI, 448. — (2) Jahresber. f. 1857, 456; f. 1862, 420.

von Nadeln über. *Benzerythren* scheidet, mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung gekocht, beim Erkalten braungelbe Flocken ab. Die Formen dieser Verbindungen sind bei mikroscopischer Beobachtung für die einzelnen Kohlenwasserstoffe characteristisch und von der zuweilen ausgeschiedenen Pikrinsäure leicht zu unterscheiden; sie lassen sich auch mit Gemengen, da diese mit Ausnahme des Chrysens und Benzerythrens die Verbindungen der Bestandtheile geben, noch erhalten. Benzol und dessen Homologe, Diphenyl, die Camphene, die Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} werden aus ihrer alkoholischen Lösung durch Pikrinsäure nicht abgeschieden. — Berthelot erörtert noch an einigen Beispielen wie Gemenge von Kohlenwasserstoffen durch Anwendung von Pikrinsäure zerlegt werden können. Selbst bei Gemischen solcher Kohlenwasserstoffe, die sämmtlich mit Pikrinsäure verbindbar sind, läfst sich die Scheidung noch durch fractionirte Fällung erreichen.

Kohlenwasserstoffe des Rangoon-Petroleums.

C. M. Warren und F. H. Storer (1) haben das Rangoon-Petroleum von Burmah, über dessen Bestandtheile Angaben von Warren de la Rue und H. Müller (2) schon vorliegen, ebenfalls der Untersuchung unterworfen. Das rohe Petroleum war eine gelblich-grüne, butterartige, bei 30 bis 33° schmelzende Masse von dem spec. Gew. 0,875 bei 29°. Bei der Destillation in einer kupfernen Retorte gingen zwischen 150 bis 300° etwa 30 pC. des rohen Oels über, aus welchem durch fractionirte Destillation die nachstehenden Kohlenwasserstoffe erhalten wurden. 1) *Rutylen*, $C_{10}H_{20}$, von dem Siedepunkt 172 bis 173° (corr. 175°,8), dem spec. Gew. 0,323 bei 0° und der Dampfd. 4,84 (gef. 5,08); 2) eine kleine Menge eines bei 182 bis 183° (corr. 187°,4) siedenden Kohlenwasserstoffs, C_nH_{2n}, von dem spec.

(1) Memoirs of the American Academy (new Series), IX, 208; J. pr. Chem. CII, 441; Chem. Centr. 1868, 840; Bull. soc. chim. [2] IX, 326. — (2) Jahresber. f. 1856, 606.

Gew. 0,8356 bei 0°; 3) *Margarylen*, $C_{11}H_{22}$, von dem Siedepunkt 189 bis 190° (corr. 195°,9), dem spec. Gew. 0,8398 bei 0° und der Dampfdichte 5,32 (gef. 5,47); 4) *Laurylen*, $C_{12}H_{24}$, von dem Siedepunkt 200 bis 214° (corr. 208,3 bis 219°,5), dem spec. Gew. 0,8654 bis 0,8453 bei 0° und der Dampfdichte 5,809 (gef. 5,98 bis 6,05); 5) *Cocinylen*, $C_{13}H_{26}$, von dem Siedep. 230 bis 231° (corr. 232°,7), dem sp. Gew. 0,8445 bei 0° und der Dampfd. 6,29 (gef. 6,42); 6) *Naphtalin*, $C_{10}H_8$, welches sich in der Winterkälte aus dem bei 280° siedenden, als Laurylen bezeichneten Kohlenwasserstoff in reichlicher Menge abschied. — In dem flüchtigeren, zwischen 98 und 170° siedenden Antheil vermuthen Warren und Storer nach einer Reihe von Analysen die Anwesenheit von Oenanthyl- und Caprylwasserstoff, Pelargylen, C_9H_{18}, sowie auch die von Warren de la Rue und H. Müller nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

Kohlenwasserstoffe aus Menhadenöl.

Dieselben Chemiker (1) untersuchten auch die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche sich bei der trockenen Destillation einer aus Menhaden-Oel (von *Alosa menhaden*, einer Häringsart) bereiteten und mit überschüssigem Kalk gemengten Kalkseife bilden. Aus dem durch Rectification im Wasserdampfstrom und dann mittelst Schwefelsäure und Natronlauge gereinigten Product der trockenen Destillation wurden die folgenden Kohlenwasserstoffe durch oft wiederholte Fractionirung isolirt :

	Siedepunkt der Fraction	Betrag im rohen Oel
Amylen, C_5H_{10}	35-37°	0,8 pC.
Amylwasserstoff, C_5H_{12}	37-41°	
Caproylen, C_6H_{12}	65-66°	3,9 „
Caproylwasserstoff, C_6H_{14}	67,5-68°	2,8 „
Benzol, C_6H_6	80-81°	3,1 „
Oenanthylen, C_7H_{14}	93-94°	4,7 „

(1) Memoirs of the American Academy (new Series), IX, 177; J. pr. Chem. CII, 436; Chem. Centr. 1868, 888; Bull. soc. chim. [2] IX, 324.

	Siedepunkt der Fraction	Betrag im rohen Oel
Oenanthylwasserstoff, C_7H_{16}	97°,8	7,6 pC.
Toluol, C_7H_8	110-111°	6,9 „
Caprylen, C_8H_{16}	121-122°	12,5 „
Caprylwasserstoff, C_8H_{18}	128-129°	
Xylol, C_8H_{10}	140-144°	13,3 „
Pelargylen, C_9H_{18}	153°	7,8 „
Rutylen, $C_{10}H_{20}$	165-174°	23,5 „
Isocumol, C_9H_{12}		
Margarylen, $C_{11}H_{22}$	193-196°	10,2 „
Laurylen, $C_{12}H_{24}$	208-213°	3,1 „

Benzol.

A. H. Church (1) hat Bemerkungen „über einige neuere Beiträge zur Geschichte der Benzolreihe“ mitgetheilt, in welchen Er die von Ihm in diesem Gebiet gemachten Beobachtungen zusammenfaſst und gegen die von mehreren Chemikern geübte Kritik vertheidigt.

Durch vorsichtige Oxydation des Benzols mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Wasser, 5 Th. Säure) erhielt Carius (2) neben Benzoësäure eine als Oxybenzensäure bezeichnete zweibasische Säure, $C_6H_4O_3$, welche indessen in ihren Eigenschaften mit der Phtalsäure, $C_8H_6O_4$, so nahe übereinstimmt, daſs Carius selbst an der Identität beider kaum zweifelt. Der Schmelzpunkt der Phtalsäure liegt nach Carius, wie auch der des Oxydationsproducts des Benzols, bei 175°.

Chlorbenzol. (Chlorphenyl.)

Chlorphenyl (Chlorbenzol), C_6H_5Cl, erhält man nach L. Glutz (3) in reichlicher Menge durch etwa dreistündiges Erhitzen eines Gemisches von gleichen Mol. Phenol und Fünffach-Chlorphosphor auf 100° und darauf folgende Destillation über freiem Feuer. Der bei 215 bis 250° übergehende Antheil wird zur Entfernung von unverändertem Phenol mit verdünnter Natronlauge gewaschen und das ungelöst bleibende Chlorphenyl nach dem Trocknen über

(1) Chem. News XV, 271. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 629. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 181; Zeitschr. Chem. 1867, 595; Chem. Centr. 1868, 215; Bull. soc. chim. [2] IX, 380.

Chlorcalcium rectificirt. Es siedet bei 136° (1) und wird weder durch Kalilauge, noch durch weingeistiges Ammoniak oder Natriumamalgam angegriffen. — Bei der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Phenol bildet sich kein Phosphoroxychlorid, sofern dieses letztere sich mit Phenol zu phosphors. Phenyl umsetzt (vgl. bei phosphors. Phenyl).

$$\underset{\text{Phenol}}{3\,C_6H_6O} + POCl_3 = \underset{\text{Phosphors. Phenyl}}{P(C_6H_5)_3O_4} + 3\,HCl$$

Otto (2) erhielt nach obigem Verfahren nur eine sehr geringe Ausbeute an Chlorbenzol.

Schwefligsäurechlorid wirkt, nach Fr. Gauhe (3), auf Benzol erst oberhalb 200° ein, indem unter Abscheidung von viel Schwefel eine reichliche Menge von Salzsäure, etwas Chlorphenyl und Benzoësäure (oder eine ihr sehr ähnliche Säure) entsteht.

Hexachlorbenzol.

Der durch Zersetzung von Chloroformdampf in der Hellrothglühhitze entstehende Chlorkohlenstoff Julin's ist nach H. Basset (4) wirklich identisch mit dem Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, wie diefs schon Müller (5) vermuthete. Beide Körper schmelzen bei 231° (corr.) und erstarren wieder bei 226°; die (im Quecksilberdampf ausgeführte) Bestimmung der Dampfdichte ergab für die aus Chloroform dargestellte Verbindung die Zahl 10,06, während sich für C_6Cl_6 9,87 berechnet.

Jod- und Brombenzol.

Betadijodbenzol, $C_6H_4J_2$, entsteht nach P. Griefs (6) beim Vermischen einer wässerigen Lösung von schwefels. Betadiazojodbenzol (7) mit Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 604. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 317. — (3) In der S. 379 angeführten Abhandlung. — (4) Chem. Soc. J. [2] V, 443; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 340; Zeitschr. Chem. 1867, 732; J. pr. Chem. CII, 319; Chem. Centr. 1868, 639; Bull. soc. chim. [2] IX, 218. — (5) Jahresber. f. 1864, 524. — (6) Zeitschr. Chem. 1867, 536; Bull. soc. chim. [2] IX, 61. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1866, 442 f.

Schwefels.

β-Diazojodbenzol β-Dijodbenzol

$C_6H_4JN_2, SH_2O_4 + HJ = C_6H_4J_2 + SH_2O_4 + N_2$.

Es scheidet sich als braungefärbtes Oel ab, das bald erstarrt und durch Waschen mit Kalilauge und Destillation rein erhalten werden kann. Es krystallisirt in weifsen Blättchen und schmilzt bei 94° (um 36° niedriger als das Alphadijodbenzol). — *Betadibrombenzol*, $C_6H_4Br_2$, bildet sich beim Erhitzen des Betadiazobrombenzolperbromids mit kohlens. Natron als in der Kälte nicht erstarrendes Oel. — *Betachlorbrombenzol*, C_6H_3BrCl, ist ebenfalls ölartig und wird in ähnlicher Weise durch Erhitzen des Platinsalzes des Betadiazobrombenzols mit kohlens. Natron erhalten.

Aethylbenzol.

R. Fittig und J. König (1) haben das Verhalten des Aethyl- und Diäthylbenzols (2) gegen Oxydationsmittel näher untersucht. — Das *Aethylbenzol*, C_6H_5, C_2H_5 (Siedep. 134°, spec. Gew. 0,8664 bei 22°,5), geht durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser) ähnlich wie durch Chromsäure in Benzoësäure über; Alphatoluylsäure entsteht hierbei nicht. — *Bromäthylbenzol*, C_6H_4Br, C_2H_5 (Siedep. 199°, spec. Gew. 1,34 bei 13°,5), löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von dickflüssigen nicht krystallisirbaren Nitroverbindungen. Mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure oxydirt liefert es Parabrombenzoësäure (Bromdracylsäure), $C_7H_5BrO_2$, von den Eigenschaften der von Hübner und Ohly (3) dargestellten Säure. Das Barytsalz, $C_7H_4BrBaO_2$, krystallisirt aus Wasser in wasserfreien Blättchen; das Kalksalz, $2 C_7H_4BrCaO_2 + 1^1/_2 H_2O$, in sternförmig gruppirten Nadeln. — *Diäthylbenzol*, $C_6H_4, 2 C_2H_5$, löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 277; Zeitschr. Chem. 1867, 167; J. pr. Chem. CIV, 49; Chem. Centr. 1868, 778; Bull. soc. chim. [2] VIII, 96; Ann. ch. phys. [4] XIV, 464; Phil. Mag. [4] XXXIV, 509. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 519; f. 1866, 550. — (3) Jahresber. f. 1865, 333; f. 1866, 343.

Aethylbenzol.

Diäthylbenzolschwefelsäure, $C_{10}H_{14}SO_3$, welche in zerfliefslichen Blättchen krystallisirt. Das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz, $C_{10}H_{13}BaSO_3$, krystallisirt aus Alkohol in Warzen oder Blättchen, das Kalisalz, $C_{10}H_{13}KSO_3$, in feinen Nadeln. Durch ein Gemisch von zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure wird das Diäthylbenzol leicht oxydirt unter Bildung von Terephtalsäure :

Diäthylbenzol — Terephtalsäure

$$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + 12\,O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} + 2\,CO_2 + 4\,H_2O.$$

Bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure wird dagegen (ähnlich wie beim Xylol) nur das eine Atom Aethyl oxydirt und es entsteht eine mit der Xylylsäure isomere Säure, die *Aethylbenzoësäure* :

Diäthylbenzol — Aethylbenzoësäure

$$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + 6\,O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\C_2H_5\end{cases} + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Man erhält die Aethylbenzoësäure, $C_9H_{10}O_2$, durch mehrtägiges Sieden von reinem Diäthylbenzol mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,39 und $2^1/_2$ Vol. Wasser und Abdestilliren der Säure mit den Wasserdämpfen. Sie krystallisirt, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure gereinigt, aus heifsem Wasser in glänzenden Blättchen, aus Alkohol in kleinen Prismen; sie schmilzt unter siedendem Wasser zu einem klaren Oel, löst sich nur wenig in kaltem, leichter (jedoch weit weniger leicht als die Benzoësäure) in siedendem Wasser, sublimirt unzersetzt in niedriger Temperatur und schmilzt bei 110 bis 111°. *Aethylbenzoës. Baryt*, $C_9H_9BaO_2 + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in feinen, concentrisch vereinigten, verwitternden Blättchen; *äthylbenzoës. Kalk*, $C_9H_9CaO_2 + 2\,H_2O$, in federförmigen, zu Büscheln vereinigten Nadeln; *äthylbenzoës. Kupfer*, $C_9H_9CuO_2$, ist ein hellblauer, in Wasser ganz unlöslicher, *äthylbenzoës. Silber*, $C_9H_9AgO_2$, ein weifser, aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirender Niederschlag. — Die Aethylbenzoësäure entspricht der Bromdracylsäure, sofern man an-

nehmen kann, das Brom der letzteren sei in der Aethylbenzoësäure durch Aethyl ersetzt. Bei weiterer Oxydation mit concentrirterer Salpetersäure geht sie, wie durch Chromsäure, in Terephtalsäure über.

Amylbenzol.

Das schon früher (1) beschriebene Amylbenzol (Amylphenyl) $Є_{11}H_{16} = Є_5H_{11}, Є_6H_5$, siedet nach C. Bigot und R. Fittig (2) bei 193° (nicht bei 195°). Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Amylbenzol entsteht eine flüssige Verbindung, in der sich allmälig einzelne Krystalle bilden; mischt man aber das gut abgekühlte Amylbenzol mit 2 Mol. Brom und erhitzt dann auf 100° bis zur Entfärbung, so erstarrt der Röhreninhalt zu einem krystallinischen Brei von *Tribromamylbenzol*, $Є_{11}H_{13}Br_3$. Dieses krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, die sich nur wenig in kaltem, leicht in heifsem Alkohol lösen, bei 140° schmelzen und in nur wenig höherer Temperatur sich zersetzen. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bildet das Amylbenzol nur flüssige Nitroverbindungen.

Phenol.

W. E. Bickerdike (3) empfiehlt zur Darstellung von krystallisirtem Phenol das käufliche, durch einmalige Rectification gereinigte Product über 1 bis 2 pC. entwässerten Kupfervitriol abzuziehen. Das Destillat erstarrt dann zum gröfsten Theil bei 16°, namentlich in Berührung mit etwas festem Phenol.

Sulfobenzolsäure (phenylschweflige Säure) oder die ihr analogen Säuren erleiden nach A. Wurtz (4) erst

(1) Jahresber. f. 1864, 519. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLI, 160; Zeitschr. Chem. 1867, 132; J. pr. Chem. CII, 378; Chem. Centr. 1867, 420; Bull. soc. chim. [2] VIII, 346; Phil. Mag. [2] XXXIV, 506. — (3) Chem. News XVI, 188; Zeitschr. Chem. 1867, 786; J. pr. Chem. CIV, 56; Chem. Centr. 1868, 720. — (4) Compt. rend. LXIV, 749; Bull. soc. chim. [2] VIII, 197; Instit. 1867, 114; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 121; Zeitschr. Chem. 1867, 299; J. pr. Chem. CII, 430; Chem. Centr. 1868, 49; Phil. Mag. [4] XXXIV, 512.

Phenol. durch Schmelzen mit Kalihydrat bei etwa 250° eine Spaltung, indem neben schwefligs. Salze die aromatischen Alkohole (Phenole) entstehen. Man schmilzt die Kalisalze mit einem Ueberschufs von Aetzkali in einem auf 250 bis 300° erhitzten Oelbad, oder man trägt das Gemisch unter Umrühren bei nicht zu hoher Temperatur in kleinen Portionen in eine Silberschale ein. Die wässerige Lösung scheidet dann, beim Uebersättigen mit Salzsäure, unter Entwickelung von schwefliger Säure das gebildete Phenol als ölige Flüssigkeit ab, welche durch Lösen in Aether und Entfärben mit Thierkohle rein erhalten wird. Das so gewonnene *Phenol*, C_6H_6O, war eine farblose, krystallinische, bei 186° siedende Masse; das *Kresol*, C_7H_8O, ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrendes, nach Kreosot riechendes Oel, welches unter dem Druck von 20 MM. Quecksilberhöhe bei 130°, im Kohlensäurestrom unter gewöhnlichem Druck bei 194 bis 204° überging. — Sulfonaphtalins. Kali zerfällt beim Schmelzen mit überschüssigem Kali in hoher Temperatur in schweflige Säure und in einen festen Körper, wahrscheinlich Naphtol. — Die Bildung des Phenols entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Sulfobenzols. Kali}}{SO_2\begin{cases}C_6H_5\\OK\end{cases}} + KHO = \underset{\text{Schwefligs. Kali}}{SO\begin{cases}K\\OK\end{cases}} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5 . HO}$$

Nach V. Merz (1) wird sulfobenzols. Natron, $C_6H_5NaSO_3$, beim Erhitzen mit 2 Th. kohlens. Natron auf 360 bis 400° kaum verändert; erst oberhalb 400° bilden sich wie bei der trockenen Destillation flüchtige Schwefelverbindungen und der schwarze Rückstand enthält neben schwefels. Natron etwas Benzoësäure. Erhitzt man sulfobenzols. Kali in heifs gesättigter wässeriger Lösung mit 2 Th. kohlens. Kali, so bildet sich erst bei 350 bis 360° etwas Schwefelsäure und Benzoësäure; die Phenolmonosulfosäuren setzen sich dagegen unter diesen Umständen schon bei 320 bis

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 433; Bull. soc. chim. [2] VIII, 360.

330° sehr merklich an. Sulfobenzolsäure, Phenolmono- und Phenoldisulfosäure werden beim Erhitzen der wässerigen Lösung mit Barythydrat oder Barytsalzen auf 200 bis 210° ebenfalls nicht angegriffen, etwas leichter zerfallen diese Säuren beim Erhitzen mit Salzsäure.

Monochlorphenol.

E. Dubois (1) hat gezeigt, dafs sich durch Behandlung von Phenol mit Chlor *Monochlorphenol*, G_6H_5ClO, gewinnen läfst, welches mit dem durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenol erhaltenen (2) identisch ist. Leitet man in 500 Grm. gut abgekühltes Phenol einen langsamen Chlorstrom und destillirt nach etwa 12 Stunden, so geht Anfangs unverändertes Phenol und dann bei 215 bis 225° ein Product über, aus dem durch Rectification reines Monochlorphenol abgeschieden werden kann. Das daraus durch Behandlung mit Salpetersäure dargestellte *Monochlordinitrophenol*, $G_6H_3Cl(NO_2)_2O$, ist nur wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich, und bildet gelbe, safranartig riechende Krystalle, die bei 81° schmelzen, bei 69° erstarren und bei vorsichtigem Erhitzen sich unzersetzt verflüchtigen. Griefs (3) fand dagegen für die in ähnlicher Weise dargestellte Verbindung den Schmelzpunkt 103° und den Erstarrungspunkt 95°.

Trichlorphenol.

A. Faust (4) hat Näheres über die Eigenschaften des durch Einwirkung von trockenem Chlor auf geschmolzenes Phenol erhaltenen *Trichlorphenols*, $G_6H_3Cl_3O$, mitgetheilt. Es schmilzt bei 67 bis 68°, siedet unter schwacher Zersetzung bei 243,5 bis 244°,5, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und reagirt in weingeistiger Lösung sauer. Die durch Kochen mit den kohlens. Salzen sich bildenden Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden reagiren alkalisch und entwickeln meist schon in gelinder Wärme

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 205; Bull. soc. chim. [2] VIII, 201; Instit. 1867, 205. — (2) Jahresber. f. 1866, 283. — (3) Jahresber. f. 1859, 460. — (4) Zeitschr. Chem. 1867, 727; Bull. soc. chim. [2] IX, 234.

Trichlorphenol.

Trichlorphenol. Das Kalisalz, $2\,C_6H_2KCl_3O + H_2O$, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in blumenkohlartigen Massen, die unter dem Mikroscop haarförmige Nadeln mit garbenförmiger Gruppirung erkennen lassen. Das ebenfalls leicht lösliche Magnesiasalz, $C_6H_2MgCl_3O + H_2O$, krystallisirt schwierig in spitzen, kreisförmig gruppirten Nadeln. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Trichlorphenols mit Bleizucker scheidet sich das krystallinische Bleisalz, $4\,C_6H_2PbCl_3O + Pb_2O$, ab, während das in feinen Prismen anschiefsende normale Salz, $C_6H_2PbCl_3O$, gelöst bleibt. Das etwas schwer lösliche Barytsalz, $C_6H_2BaCl_3O + 2\,H_2O$, verliert den Wassergehalt bei 140° und krystallisirt in radförmig gruppirten Blättchen. Das Silbersalz, $C_6H_2AgCl_3O$, ist ein gelber amorpher Niederschlag; das Ammoniaksalz, $C_6H_2(NH_4)Cl_3O$, krystallisirt in grofsen, ziemlich schwer löslichen Nadeln; der durch Kochen des Kalisalzes mit Jodäthyl erhaltene Aethyläther des Trichlorphenols, $C_6H_2(C_2H_5)Cl_3O$, bildet weifse Prismen, schmilzt bei 43 bis 44°, siedet bei 246° und verwandelt sich mit Salpeterschwefelsäure in einen bei 53 bis 54° schmelzenden, in büschelförmigen Nadeln anschiefsenden Körper. — Trichlorphenol geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Dichlorchinon über:

$$\underset{\text{Trichlorphenol}}{C_6H_3Cl_3O} + NHO_3 = \underset{\text{Dichlorchinon}}{C_6H_2Cl_2O_2} + HCl + NHO_2.$$

Das so erhaltene Dichlorchinon krystallisirt aus Alkohol in zolllangen strohgelben Prismen; es riecht eigenthümlich aromatisch, färbt die Haut röthlichbraun, schmilzt bei 120°, sublimirt schon in weit niedrigerer Temperatur und giebt mit Ammoniak eine nach und nach grün, röthlich und dann dunkelbraun werdende Lösung, aus welcher durch Säuren das Dichlorchinon sich nicht mehr ausfällen läfst. Mit Eisenchlorid entstehen in der wässerigen Lösung feine weifse Nadeln.

Jod-, Brom- und Nitro-Derivate des Phenols.

W. Körner hat in weiteren Untersuchungen über die substituirten Derivate des Phenols (1) sich die Aufgabe gestellt, über den chemischen Ort, d. h. die relative Stellung der einzelnen substituirten Atome oder Atomgruppen im Phenolmolecül durch die Darstellung einer gröfseren Zahl isomerer Abkömmlinge und den Vergleich ihres Verhaltens Aufschlufs zu gewinnen, und bespricht in einer vorläufigen Mittheilung (2) zunächst die in Bezug auf die jodirten und nitrirten und diejenigen Derivate des Phenols, welche gleichzeitig Nitroxyl und Brom oder Jod enthalten, erlangten Resultate. 1) *Jodphenole.* Körner betrachtet die isomeren Monojodphenole als die Repräsentanten dreier Reihen von Phenolverbindungen, welche Er als *Ortho-*, *Para-* und *Meta*reihe bezeichnet. Das *Orthomonojodphenol* liefert mit schmelzendem Kalihydrat Hydrochinon, das *Paramonojodphenol* Resorcin und das *Metamonojodphenol* Brenzcatechin. Das durch directe Substitution (Behandlung des Phenols mit Jod und Jodsäure) erhaltene Jodphenol ist ein Gemenge von Ortho- mit wenig Metajodphenol (3), wie auch bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Phenol zwei Modificationen der Nitroverbindung und der Sulfosäure entstehen. 2) *Nitrophenole.* Isonitrophenol (4) liefert nach vorläufiger Umwandlung in Amidophenol bei der Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure Hydrochinon und ist demnach als *Orthonitrophenol* zu betrachten (die Ausbeute an Hydrochinon ist so reichlich, dafs sich dieses Verfahren, nach welchem sich auch die substituirten Derivate des Hydrochinons erhalten lassen, als Darstellungsmethode empfiehlt). Das aus dem Isonitrophenol dargestellte Dinitrophenol ist sowohl mit demjenigen, welches aus dem flüchtigen Nitrophenol

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 578. — (2) Bull. de l'académie royale de Belgique [2] XXIV, 166. — (3) Das Metajodphenol wurde bis jetzt nur in kleinen Mengen und nicht ganz rein erhalten. — (4) Jahresber. f. 1858, 407.

Jod-, Brom- und Nitro-Derivate des Phenols.

erhalten wird, als mit dem von Griefs durch Erhitzen des Diazodinitrophenols in alkoholischer Lösung dargestellten identisch. Eben so wird auch aus den beiden Modificationen des Nitrophenols nur ein und dasselbe Trinitrophenol (1) erhalten. 3) Die *Bromnitrophenole* wurden auf Körner's Veranlassung von Brunck untersucht (S. 618). 4) *Jodnitrophenole.* Zur Darstellung derselben läfst man eine Mischung von Jod und Jodsäure auf die nitrirten Phenole in alkalischer Lösung einwirken und zwar in Mengenverhältnissen, welche für die Monojodverbindungen der Gleichung I, für die Dijodverbindungen der Gleichung II entsprechen :

I $5 C_6H_{5-x}(NO_2)_xOH + 2 J_2 + HJO_3 = 5 C_6H_{4-x}J(NO_2)_xOH + 3 H_2O.$

II $5 C_6H_{5-x}(NO_2)_xOH + 4 J_2 + 2 HJO_3 = 5 C_6H_{3-x}J_2(NO_2)_xOH + 6 H_2O.$

Durch Salzsäure werden sie aus diesen Lösungen in Pulverform oder in geschmolzenen gelblichen Massen gefällt; scheidet sich hierbei noch Jod ab, so ist die Mischung nochmals mit alkalischer Lauge zu übersättigen. *Jodisonitrophenol* (Jodorthonitrophenol), $C_6H_3J(NO_2)OH$, krystallisirt aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung in gelben Nadeln. Es schmilzt bei 93°, unter Wasser schon bei niedrigerer Temperatur, und ist nicht unzersetzt flüchtig. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazonitrophenol, kann aber, nach diesem Verfahren dargestellt, nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Schwefelkohlenstoff rein (mit dem Schmelzp. 94°) erhalten werden. Das leichtlösliche *Kali*salz krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, aus Alkohol mit 3 Mol. Wasser in citrongelben Prismen. Das *Natron*salz, $2(C_6H_3J[NO_2]ONa) + 5 H_2O$, bildet goldgelbe elliptische Schuppen, das *Baryt*salz rothgelbe Nadeln; das *Silber*salz ist ein citrongelber Niederschlag, in heifsem Wasser etwas löslich und daraus in Nadeln krystallisirend. Das aus dem

(1) Den Schmelzpunkt des reinen Trinitrophenols fand Körner bei 122°,5, den der käuflichen Pikrinsäure zwischen 114 und 115° liegend.

flüchtigen Nitrophenol zu erhaltende *Jodnitrophenol* ist von goldgelber Farbe und leicht krystallisirbar, aber nicht näher untersucht. *Dijodisonitrophenol*, $\mathrm{C_6H_2J_2(NO_2)OH}$, krystallisirt aus der ätherischen Lösung in farblosen, an der Luft sich gelb färbenden Prismen, schmilzt bei 156°,5 und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Das *Kali*salz, $\mathrm{C_6H_2J_2(NO_2)OK}$, bildet goldgelbe Nadeln mit violettem Schimmer, das *Natron*salz orangegelbe verwitternde Lamellen; das *Silber*salz ist ein gelblicher, fast unlöslicher Niederschlag. *Dijodnitrophenol* (aus dem flüchtigen Nitrophenol) krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Aether in feinen dunkelgelben Nadeln, aus Aether in grofsen glasglänzenden Prismen. In Wasser ist es nur wenig löslich. Es schmilzt bei 98°. Das leichtlösliche *Kali*salz, $\mathrm{C_6H_2J_2(NO_2)OK}$, krystallisirt in rothbraunen Nadeln, das *Natron*salz, $\mathrm{C_6H_2J_2(NO_2)ONa + H_2O}$, aus der alkoholischen Lösung in dunkelbraunen Prismen von Goldglanz, die zerrieben ein blutrothes Pulver geben. Das *Silber*salz ist ein schwarzbrauner Niederschlag. *Jodobromisonitrophenol*, $\mathrm{C_6H_2JBr(NO_2)OH}$, aus dem Bromisonitrophenol nach dem angegebenen allgemeinen Verfahren zu erhalten, ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht aber in Aether löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in farblosen Prismen. Das *Kali*salz, $\mathrm{C_6H_2JBr(NO_2)OK}$, bildet zu Büscheln verwachsene gelbe Nadeln. *Jodobromnitrophenol* krystallisirt aus der ätherischen Lösung in orangefarbenen Prismen, schmilzt bei 104°,2 und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Von den schwer löslichen Salzen krystallisirt das *Kali*salz in wasserfreien braunen flachen Prismen mit lebhaftem Metallglanz, das *Natron*salz mit 1 Mol. Wasser in dunkelbraunen Prismen; das *Baryt*-, *Blei*- und *Silber*salz sind dunkelbraune Niederschläge. *Joddinitrophenol*, $\mathrm{C_6H_2J(NO_2)_2OH}$, ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glasglänzenden schwefelgelben Prismen. Es schmilzt unter kochendem Wasser und verflüchtigt sich mit

Jod-, Brom- und Nitro-Derivate des Phenols.

Jod-, Brom- und Nitro-Derivate des Phenols.

Wasserdämpfen. Das *Kali*salz, $C_6H_2J(NO_2)_2OK + 2H_2O$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in gelben Blättchen oder Nadeln; das *Baryt*salz in gelben schwer löslichen Blättchen. Eine gleich zusammengesetzte, wahrscheinlich identische Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazodinitrophenol; das Kalisalz derselben krystallisirt aber wasserfrei in orangerothen Nadeln. — Aus den hier dargelegten Thatsachen und den von Brunck bezüglich der Bromnitrophenole erhaltenen Resultaten (s. unten) schliefst Körner, 1) dafs die Stellen, welche das Nitroxyl im Dinitrophenol einnimmt, diejenigen sind, an welchen es sich im Isonitrophenol und im flüchtigen Nitrophenol befindet; 2) dafs bei der partiellen Reduction des Dinitrophenols dasjenige Nitroxyl, welches dem flüchtigen Nitrophenol entspricht, in Amid übergeht; und 3) dafs in dem flüchtigen Nitrophenol das Nitroxyl von zwei zum Hydroxyl vollkommen symmetrischen Orten den einen einnimmt.

H. Brunck (1) hat die nachstehenden Derivate des Phenols beschrieben. *Monobromnitrophenol*, $C_6H_4Br(NO_2)O$, durch Einwirkung von Brom auf Nitrophenol erhalten, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben, sublimirbaren, leicht in Aether und heifsem Alkohol löslichen Blättchen von dem Schmelzp. 88°; die Kaliverbindung $C_6H_3KBr(NO_2)O + 2H_2O$, bildet blutrothe, lange, zugespitzte vierseitige Nadeln, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen und über Schwefelsäure zu einem dunkelrothen Pulver zerfallen; die Barytverbindung $C_6H_3BaBr(NO_2)O$, krystallisirt wasserfrei in dunkelrothen goldglänzenden Schuppen; die Silberverbindung, $C_6H_3AgBr(NO_2)O$, bildet einen dunkelrothen Niederschlag oder blutrothe goldglänzende Blättchen. — *Dibromnitrophenol*, $C_6H_3Br_2(NO_2)O$, durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Nitrophenol erhalten, krystallisirt aus Alkohol in

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 202; Bull. soc. chim. [2] VIII, 202.

Jod-, Brom- und Nitro-Derivate des Phenols.

grofsen goldgelben, bei 117°,5 schmelzbaren Prismen; es ist identisch mit dem durch Nitrirung des Dibromphenols entstehenden (1). — *Monobromisonitrophenol* (Monobromorthonitrophenol vgl. S. 615), $\mathrm{C_6H_4Br(NO_2)O}$, — Product der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Isonitrophenol — ist nicht unzersetzt flüchtig und krystallisirt aus wässerigem Weingeist wie aus Aether in langen atlasglänzenden Nadeln vom dem Schmelzpunkt 102°. Das in Wasser leicht lösliche Kalisalz bildet rothe Krystallkrusten, das Natronsalz citrongelbe Nadeln, das schwer lösliche Silbersalz, $\mathrm{C_6H_3AgBr(NO_2)O}$, feine rothe Nadeln. — *Dibromisonitrophenol*, $\mathrm{C_6H_3Br_2(NO_2)O}$, aus Isonitrophenol und 2 Mol. Brom erhalten, bildet schöne prismatische Krystalle, die sich schwer in Wasser, leicht in Aether und Alkohol lösen, bei 141° schmelzen und sich wenige Grade darüber, ohne zu sublimiren, zersetzen. Das Kalisalz, $\mathrm{C_6H_2KBr_2(NO_2)O}$, krystallisirt wasserfrei in orangegelben büschelförmig gruppirten Nadeln, oder mit 2 Mol. Wasser in hellgelben Blättchen; das Barytsalz, $\mathrm{C_6H_2BaBr_2(NO_2)O + 5\,H_2O}$, in hellgelben, zu einem rothen Pulver zerfallenden Nadeln; das Silbersalz, $\mathrm{C_6H_2AgBr_2(NO_2)O}$, in schwer löslichen gelblichen Nadeln. *Mononitromethylphenol* (Mononitroanisol), $\mathrm{C_6H_4(CH_3)(NO_2)O}$, wird durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf Mononitrophenolsilber erhalten und ist ein gelbliches, angenehm riechendes, bei 265° siedendes Oel; es erstarrt bei 0°, schmilzt wieder bei 9°, hat das spec. Gew. 1,249 bei 26° und verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen. — *Isonitromethylphenol* (Isonitranisol) wird wie die vorige Verbindung mit Isonitrophenolsilber dargestellt, krystallisirt in grofsen rhombischen Säulen, schmilzt bei 48°, siedet bei 258 bis 260° und ist ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig. Beide Verbindungen bilden sich auch durch Nitrirung des Anisols. — *Monoamidome-*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 576..

thylphenol (Anisidin), $C_6H_4(NH_2)(CH_3)O$, wird durch Reduction von Nitranisol mit Zinn und Salzsäure erhalten und ist ein farbloses, unter 0° nicht erstarrendes Oel von dem Siedepunkt 216° und dem spec. Gew. 1,108 bei 26°; das salzs. Salz, $C_6H_4(NH_2)(CH_3)O, HCl$, krystallisirt in leicht löslichen rhombischen Tafeln. *Isoamidomethylphenol* (Isanisidin), $C_6H_4(NH_2)(CH_3)O$, krystallisirt aus Weingeist oder Aether in farblosen, bei 52° schmelzenden, unzersetzt flüchtigen Säulen, das salzs. Salz in leicht löslichen Blättchen.

Dinitrophenol. H. Gruner (1) hat einige Verbindungen der Dinitrophenylsäure (Dinitrophenol) untersucht. Man erhält das Dinitrophenol, $C_6H_4(NO_2)_2O$, am leichtesten, wenn eine sehr concentrirte wässerige Lösung von reinem Phenol allmälig und in kleinen Quantitäten so lange zu käuflicher Salpetersäure (von etwa 1,4 spec. Gew.) unter fortwährendem Umschwenken gebracht wird, bis die Einwirkung nur noch schwach ist. Das bei diesem Punkt in reichlicher Menge sich ausscheidende Dinitrophenol wird nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt und bildet dann dünne, schwach gelb gefärbte Tafeln und Blättchen, oder (aus Wasser) fast farblose, faserig-blätterige Massen. Es verflüchtigt sich schon bei 70°, geht auch mit Wasserdämpfen über und löst sich bei 100° in 21 Th., bei 18° in 197 Th. und bei 0° in 7261 Th. Wasser. — *Dinitrophenyls. Silber*, $2\,C_6H_3(NO_2)_2AgO + H_2O$, wird durch Zersetzung von kohlens. Silber mit der Säure, besser durch Verdunsten der gemischten verdünnten Lösungen des Ammoniaksalzes und salpeters. Silbers erhalten. Es bildet lange gelbe, am Licht sich schwärzende Nadeln, die sich nicht in Aether, schwer in Wasser und Alkohol lösen und bei stärkerem Erhitzen heftig explodiren. *Dinitrophenyls. Quecksilberoxyd* setzt sich aus einer Mischung des Kalisal-

(1) J. pr. Chem. CII, 222; Zeitschr. Chem. 1868, 212; Chem. Centr. 1868, 777; Bull. soc. chim. [2] IX, 235.

zes mit Quecksilberchlorid in sehr schwer löslichen gelben Nadeln ab. Das analog erhaltene *dinitrophenyls. Eisenoxydul* ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in grofsen grünen, farrnkrautähnlichen Blättern. *Dinitrophenyls. Nickeloxydul*, $C_6H_3(NO_2)_2NiO + 4 H_2O$, krystallisirt aus der heifsen Lösung von Nickeloxydulhydrat in der Säure in grünen Nadeln. *Dinitrophenyls. Manganoxydul*, $2 C_6H_3(NO_2)_2MnO + 5 H_2O$, ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirt in rosenrothen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. *Dinitrophenyls. Chinin*, $C_6H_3(NO_2)_2O$, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3 H_2O$, ist unlöslich in Aether, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in orangefarbenen, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, oder aus Wasser in hellgelben, blätterigen Massen. *Dinitrophenyls. Aethyl* (Dinitrophenetol, Dinitrosalithol), $C_6H_3(NO_2)_2(C_2H_5)O$, bildet sich beim Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl und krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, am Licht sich schwärzenden Nadeln. Das analog erhaltene *dinitrophenyls. Methyl* (Dinitranisol), $C_6H_3(NO_2)_2(CH_3)O$, bildet lange sehr feine Nadeln; das *dinitrophenyls. Amyl*, $C_6H_3(NO_2)_2(C_5H_{11})O$, ist ein schweres farbloses Oel. *Dinitrophenyls. Harnstoff* liefs sich nur in undeutlich krystallisirten Massen erhalten. *Dinitrophenyls. Naphtalin*, $C_6H_3(NO_2)_2O$, $C_{10}H_8$ (wahrscheinlicher $C_6H_4(NO_2)_2O$, $C_{10}H_8$), krystallisirt aus der Lösung beider Körper in Alkohol oder Benzol in gelben Nadeln. Es ist löslich in Aether und heifsem Wasser und setzt sich aus letzterem in mikroscopischen farblosen Nadeln ab. Beim längeren Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Entweichen von Naphtalin.

Dinitrophenol.

Das von P. Griefs (1) durch Behandlung von Chlorphenol mit Salpetersäure erhaltene *Dinitrochlorphenol* (Dinitrochlorphenylsäure), $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$, läfst sich nach

Dinitrochlorphenol.

(1) Jahresber. f. 1859, 460.

Dinitrochlorphenol. J. Stenhouse (1) leichter durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure darstellen. Man leitet in einer mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Flasche durch ein gelinde siedendes Gemisch von 3 Th. Pikrinsäure, 3 Th. Wasser und 1 Th. Jod einen Strom von Chlorgas, bis sich, statt der Anfangs auftretenden öligen Tropfen von Chlorpikrin, Kohlensäure und Stickoxyd entwickeln. Nach dem Abdestilliren des Chlorjods bei 120° wird der krystallinische Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Dinitrochlorphenol ist identisch mit dem von Griefs beschriebenen; es schmilzt bei 103°, verflüchtigt sich etwas bei 100°, leichter mit Wasserdämpfen, und scheidet sich aus der angesäuerten wässerigen Lösung fast vollständig ab. Die Silberverbindung, $Є_6H_2AgCl(NΘ_2)_2Θ$, wird durch Sättigen der siedenden wässerigen Lösung der Säure mit kohlens. Silber und Umkrystallisiren aus Wasser erhalten. — Bei längerer Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure entsteht fast nur Chloranil (2); mit Styphninsäure bildet sich Chlorpikrin und Kohlensäure.

Pikrinsäure. J. Casthelaz (3) beschreibt ein Verfahren zur Prüfung der käuflichen Pikrinsäure, welches sich darauf gründet, dafs die reine Säure in Aether oder Benzol löslich ist, die Verunreinigungen (Oxalsäure und verschiedene Salze) dagegen nicht.

Nach K. Frisch (4) erfordert 1 Th. pikrins. Kali zur Lösung :

	bei 0°	bei 20°
Alkohol von 90 pC.	1138	735,6 Th.
Wasser	273,3	440,8 „

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 433; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 362; Zeitschr. Chem. 1867, 704; J. pr. Chem. CII, 319; Chem. Centr. 1868, 302; Bull. soc. chim. [2] IX, 327. — (2) Jahresber. f. 1864, 525. — (3) Chem. News XV, 140. — (4) J. pr. Chem. C, 229; Chem. Centr. 1867, 960.

Triamidophenol und Amidodiimidophenol.

Von den drei aus der Pikrinsäure bei successiver Substitution der Untersalpetersäure $N\Theta_2$ durch die Amidgruppe sich ableitenden Verbindungen :

Amidodinitrophenol	Diamidonitrophenol	Triamidophenol
$\Theta_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)_2(NH_2)$	$\Theta_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)(NH_2)_2$	$\Theta_6H_2(H\Theta)(NH_2)_3$

war bis jetzt nur die erste, die von Girard (1) durch Reduction der Pikrinsäure mittelst Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung erhaltene Pikraminsäure, beschrieben. Lautemann (2) und Beilstein (3) zeigten, daſs aus der Pikrinsäure durch Einwirkung von Jodphosphor oder von Zinn und Salzsäure unter vollständigem Ersatz der Untersalpetersäure durch die Amidgruppe und gleichzeitiger Reduction der Hydroxylgruppe ($H\Theta$) ein als Pikramin bezeichnetes Triamin von der Formel $\Theta_6H_3(NH_2)_3$ entsteht. C. Heintzel (4) untersuchte nun von Neuem das Verhalten der Pikrinsäure gegen die genannten Reductionsmittel, um sich zu vergewissern, ob nicht hierbei, statt Pikramin, Triamidophenol entstehe. — Ein Gemisch von 1 Th. Pikrinsäure, 4 Th. Zinn und 15 Th. roher Salzsäure kommt nach gelindem Erwärmen von selbst in's Sieden und die nach einigen Minuten abfiltrirte röthlichbraune Flüssigkeit setzt beim Erkalten silberglänzende, unter dem Mikroscop als quadratische Tafeln erscheinende Blättchen ab. Das zuerst auf einer Gypsplatte, dann zwischen Flieſspapier, schlieſslich im leeren Raum und Kalk und Schwefelsäure getrocknete Salz ist nach Heintzel's Analyse *salzs. Triamidophenol-Zinnchlorür*, $\Theta_6H_2(H\Theta)(NH_2)_3$, 3 HCl + 2 SnCl, während Beilstein dafür die Zusammensetzung des salzs. Pikramin-Zinnchlorürs, $\Theta_6H_3(NH_2)_3$, 3 HCl + 2 SnCl fand. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und enthält, vorsichtig aus Wasser umkrystallisirt, 1½ Mol. (5,8 pC.) Wasser; bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus

(1) Jahresber. f. 1853, 459. — (2) Jahresber. f. 1862, 354. — (3) Jahresber. f. 1864, 438. — (4) J. pr. Chem. C, 193; Zeitschr. Chem. 1867, 339; Chem. Centr. 1867, 641; Bull. soc. chim. [2] VIII, 124.

Triamidophenol und Amidodiimidophenol.

wässeriger, schwach saurer Lösung wird es theilweise zersetzt, aus überschüssiger Salzsäure scheidet es sich dagegen unverändert in langen, fächerartig vereinigten Nadeln ab. Die alkoholische oder ätherische Lösung des Salzes färbt sich (die wässerige bei starker Verdünnung) tief blau; Eisenchlorid bewirkt dieselbe Färbung. Beim längeren Stehen der concentrirten Lösung im Exsiccator scheidet sich ein schwer rein zu erhaltendes gelbes oder orangerothes Pulver aus, dessen Analyse zu der Formel $C_6H_2(HO)(NH_3)_2, 2HCl + 2SnCl$ führte. — *Salzs. Triamidophenol*, $C_6H_2(HO)(NH_2)_3, 3HCl$, erhält man durch Zersetzung des eben beschriebenen Zinnchlorür-Doppelsalzes mit Schwefelwasserstoff, Vermischen des Filtrats mit dem doppelten Volum roher Salzsäure und Trocknen des sich abscheidenden Krystallbrei's, zuletzt im leeren Raum. Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol oder Aether und krystallisirt beim langsamen Verdunsten im leeren Raum in gelblich gefärbten warzig gruppirten Nadeln; am besten wird es durch Fällung der concentrirten wässerigen Lösung mittelst Salzsäure gereinigt. Eisen-, Platin-, Kupfer- und Quecksilber-Chlorid erzeugen in der concentrirten Lösung Niederschläge von braunen blauglänzenden Krystallen, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen; salpeters. Silber fällt Chlorsilber und metallisches Silber, essigs. Silber scheidet, neben Chlorsilber, ein braungelbes Salz aus, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure geben in der alkoholischen Lösung weifse käsige Niederschläge; Jodwasserstoffsäure fällt weifse lange Nadeln, Ferrocyankalium giebt einen weifsen krystallinischen, wolframs. und molybdäns. Ammoniak einen bläulichen Niederschlag; Ammoniak färbt die Lösung braun, und Kalilauge blau bis rothbraun. Haut, Wolle und Seide werden durch die concentrirte Lösung dauernd grünschwarz gefärbt. Vermischt man die concentrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und Weingeist, so scheidet sich *neutrales schwefels. Tri-*

Triamidophenol und Amidodiimidophenol.

amidophenol, $2\,C_6H_2(HO)(NH_2)_3, 3\,SH_2O_4$, in weifsen käsigen Flocken ab, die im feuchten Zustande in allmälig sich dunkel färbende rhomboëdrische Krystalle übergehen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol und giebt mit viel Wasser ebenfalls eine blaue Färbung, mit Eisenchlorid blauglänzende Krystalle. *Ferrocyanwasserstoffs. Triamidophenol*, $2\,C_6H_2(HO)(NH_2)_3, Fe_2Cy_6H_4$, ist ein weifser, krystallinischer, in Wasser und Alkohol schwer löslicher Niederschlag; rothes Blutlaugensalz erzeugt in der wässerigen Lösung des salzs. Triamidophenols ebenfalls eine weifse Fällung. — Die mehrfach erwähnten, in einer concentrirten Lösung des salzs. Triamidophenols entstehenden braunen, im reflectirten Licht blauglänzenden Krystalle sind nach Heintzel's jetziger Angabe (1) *salzs. Amidodiimidodiphenol*, $C_6H_8N_3ClO = C_6H_2(HO)(NH_2)(N_2H_2), HCl$. Dieses Salz löst sich nicht in Aether, schwer in Alkohol, aber leicht in Wasser mit prachtvoll blauer Farbe; durch heifses Wasser wird es zersetzt. Ammoniak fällt braune Flocken, Kali entwickelt Ammoniak, indem sich die Flüssigkeit dunkelroth färbt; Kupferchlorid und Platinchlorid verbinden sich damit zu krystallisirbaren Doppelsalzen. — Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure färbt sich die blaue Lösung des salzs. Amidodiimidophenols unter schwacher Gasentwickelung ponceauroth, carmoisinroth bis gelbroth und beim Erkalten scheiden sich weifse Nadeln ab, deren Analyse annähernd der Formel $C_6H_8N_2O_2Cl = C_6H_2(HO)(NH_2)(NH)(HO), HCl$ entspricht. Das schwefels. Salz dieser als „Amidoimidohydroxyphenol" bezeichneten Base krystallisirt in silberglänzenden Blättchen. Eine andere, ebenfalls noch näher zu untersuchende Base entsteht aus dem salzs. Amidodiimidophenol durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure. — Heintzel

(1) In der vorläufigen Mittheilung (Jahresber. f. 1866, 428) betrachtete Heintzel diesen Körper mit der Formel $C_6H_2(NH_2)_2(NO), HCl$, als die Nitroverbindung eines basischen Pikraminsalzes.

fand ferner, im Widerspruch mit den Angaben Lautemann's, dafs auch bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Pikrinsäure eine Triamidophenolverbindung erzeugt werde; Fr. Gauhe (1) wies jedoch nach, dafs die Beobachtungen Lautemann's über die Einwirkung von Jodphosphor auf Pikrinsäure richtig sind und dafs hierbei Pikrammoniumjodid, $Є_6H_3, H_9N_3J_3$, sich bildet. Er analysirte zur weiteren Controle das schwefels. Pikrammonjoddioxyd, $Є_6H_3, H_9N_3JΘ, SΘ_3 + H_2Θ$, das saure schwefels. Pikrammonoxyd, $Є_6H_3, H_9N_3HΘ_2, SΘ_3$, und zeigte, dafs das von Heintzel aus Pikrinsäurelösung mit Jodphosphor erhaltene Salz nicht jodwasserstoffs. Triamidophenol, sondern mit Phosphorsäure verunreinigtes Pikrammoniumjodid war.

Pikraminsäure.

Th. Petersen (2) beschreibt einige Verbindungen der Pikraminsäure mit Säuren. Salzs. Pikraminsäure, $Є_6H_3(NH_2)(NΘ_2)_2Θ, HCl$, scheidet sich aus heifs gesättigter Lösung in concentrisch gruppirten, undeutlich nadelförmigen rothbraunen Krystallen aus, während die Mutterlauge beim Verdunsten über Kalkhydrat blätterige Krystallmassen giebt, welche mit kaffeebrauner Farbe durchsichtig sind. Die auch in Weingeist und Aether lösliche Verbindung verliert die Säure theilweise an der Luft, vollständig bei 80°, indem Pikraminsäure als cochenillerothes Pulver zurückbleibt. Das in Alkohol, aber kaum in Aether lösliche Platinsalz, $Є_6H_3(NH_2)(NΘ_2)_2Θ, HCl, PtCl_2$, scheidet sich aus concentrirter Lösung in kleinen gelben körnigen Krystallen aus. Salpeters. Pikraminsäure bildet sich aus der salzs. Verbindung durch Wechselzersetzung mit salpeters. Silber in weingeistiger Lösung und krystallisirt in braunrothen Blättern. Verdünnt man die Lösung der Pikraminsäure

(1) J. pr. Chem. CI, 303; Zeitschr. Chem. 1868, 90; Chem. Centr. 1868, 365; Bull. soc. chim. [2] IX, 58. — Vgl. auch die Bemerkungen von H. Kolbe (J. pr. Chem. C, 375). — (2) Achter Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde (1867), 77; Zeitschr. Chem. 1868, 377; Chem. Centr. 1868, 238.

in kalter concentrirter Schwefelsäure mit Wasser, so fällt Pikraminsäure heraus und aus der Lösung erhält man braune, schwefelsäurehaltige Krystalle.

Phosphors. Phenyl.

Bei der S. 607 erwähnten Darstellung des Chlorphenyls durch Destillation von Phenol mit Fünffach-Chlorphosphor bleibt ein beträchtlicher, beim stärkeren Erhitzen sich zersetzender Rückstand, der nach weiteren Versuchen von L. Glutz (1) phosphors. Phenyl und wahrscheinlich auch Mono- und Diphenylphosphorsäure enthält. Man gewinnt daraus das phosphors. Phenyl, $P(\Theta_6H_5)_3\Theta_4$, durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge und Wasser und Aufnehmen des hierbei ungelöst bleibenden Antheils in Aether. Es krystallisirt beim Verdunsten des letzteren als zusammenhängende, aus durchsichtigen Nadeln bestehende Masse, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure schneeweifs und geruchlos ist. Es schmilzt auf dem Wasserbade, löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether wie in heifser concentrirter Schwefelsäure und krystallisirt aus dieser wieder in langen seideglänzenden Nadeln (2). Bei der Behandlung mit starken Basen entsteht Diphenylphosphorsäure :

Phosphors. Phenyl				Diphenylphosphors. Kali		Phenyls. Kali
$P(\Theta_6H_5)_3\Theta_4$	+	$K_2\Theta$	=	$P(\Theta_6H_5)_2K\Theta_4$	+	$\Theta_6H_5K\Theta$.

Durch Salzsäure wird die nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösliche Diphenylphosphorsäure als braunes Oel abgeschieden. Das Silbersalz, $P(\Theta_6H_5)_2Ag\Theta_4$, krystallisirt in lichtbeständigen, seideglänzenden Nadeln. Beim Erhitzen von phosphors. Phenyl (10 Th.) mit Brom (15 Th.) auf 180°, entsteht neben Bromwasserstoff phosphors. Bromphenyl :

(1) In der S. 607 angeführten Abhandlung. — (2) Vgl. die Angaben von Scrugham über phosphors. Phenyl im Jahresber. f. 1854, 604 und von Rembold über Diphenylphosphorsäure im Jahresber. f. 1866, 579.

Phosphors. Phenyl Phosphors. Bromphenyl
$P(C_6H_5)_3O_4 + 6Br = P(C_6H_4Br)_3O_4 + 3HBr.$

Das phosphors. Bromphenyl krystallisirt, nach der Behandlung des Rohproducts mit verdünntem Alkali, aus heifsem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen.

Phenylmercaptan und Schwefelphenyl.

Erhitzt man, nach Kekulé und Szuch (1), Phenol mit gepulvertem Fünffach-Schwefelphosphor, so destillirt unter lebhafter Einwirkung (neben reinem Phenol und Benzol) als Hauptproduct Thiophenol (Phenylmercaptan), C_6H_5, SH, über, welches mit dem von Vogt (2) erhaltenen identisch ist. Nach dem Phenylmercaptan geht gegen 290° eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit über, aus der durch Rectification sich reines Schwefelphenyl (Benzolsulfid), $(C_6H_5)_2S$, gewinnen läfst, welches, wie es scheint, ein Zersetzungsproduct der in dem weniger flüchtigen Antheil enthaltenen Phenyläther der Sulfophosphorsäure ist. — Bei der trockenen Destillation von sulfobenzols. Natron bildet sich, neben etwas Benzol, ebenfalls Phenylmercaptan und (wie diefs auch Stenhouse (3) beobachtete) Schwefelphenyl. Der von diesem Chemiker als Sulfobenzolen bezeichnete Körper ist identisch mit dem Sulfobenzid und wird mit denselben Eigenschaften durch Oxydation des Schwefelphenyls erhalten. — Phenylsulfhydratblei zerfällt bei der trockenen Destillation in übergehendes Schwefelphenyl und rückständiges Schwefelblei :

$$2(C_6H_5 . SPb) = (C_6H_5)_2S + Pb_2S.$$

Aus der alkoholischen Lösung des durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Sulfophenylchlorür entstehenden Gemenges von Phenylsulfhydrat und Phenyldisulfür, $(C_6H_5)_2S_2$ (4), krystallisirt das letztere, nach C. G. Wheeler (5), in schönen Nadeln, während das Phenyl-

(1) Compt. rend. LXIV, 752; Bull. soc. chim. [2] VIII, 198, 204; Instit. 1867, 197; Zeitschr. Chem. 1867, 193, 300; Chem. Centr. 1868, 44. — (2) Jahresber. f. 1861, 629. — (3) Jahresber. f. 1865, 532. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 630. — (5) Zeitschr. Chem. 1867, 436.

mercaptan gelöst bleibt. Durch Addition von Brom entsteht aus dem Phenyldisulfür *Bromphenyldisulfür*, $(C_6H_5)_2Br_2S_2$, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, sich nicht in Wasser aber leicht in Aether, schwerer in Alkohol löst und unverändert sich verflüchtigt. — Auch Otto (1) machte die Beobachtung, dafs das Phenyldisulfür sich direct mit Brom verbindet.

Benzolschweflige Säure.

Benzolschweflige Säure (2) zerfällt nach Otto (3) beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, analog wie die toluolschweflige Säure (vgl. diese), in Oxyphenyldisulfür und Sulfobenzolsäure :

Benzolschweflige Säure — Oxyphenyldisulfür — Sulfobenzolsäure

$$3\,C_6H_6SO_2 = C_{12}H_{10}S_2O_2 + C_6H_6SO_3 + H_2O.$$

Das als Krystallmasse auf der wässerigen Lösung der Sulfobenzolsäure sich abscheidende *Oxyphenyldisulfür*, $C_{12}H_{10}S_2O_2$, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, heifsem Benzol und Alkohol und krystallisirt in langen vierseitigen Nadeln, die bei 36° schmelzen. In Berührung mit Zink und Schwefelsäure geht es mit Leichtigkeit in Phenylsulfhydrat über :

Oxyphenyldisulfür — Phenylsulfhydrat

$$C_{12}H_{10}S_2O_2 + 6H = 2\,C_6H_6S + 2H_2O.$$

Durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser entsteht *Monobromoxyphenyldisulfür*, $C_{12}H_9BrS_2O_2$, als gelbliches dickflüssiges, nicht in Wasser aber leicht in Benzol und Aether lösliches Liquidum, welches bei der Behandlung mit heifsem concentrirtem Ammoniak in Sulfobenzolamid und Phenyldisulfür zerfällt :

Monobromoxyphenyldisulfür — Sulfobenzolamid — Phenyldisulfür

$$2\,C_{12}H_9BrS_2O_2 + 2\,NH_3 = 2\,C_6H_7NSO_2 + (C_6H_5)_2S_2 + 2\,HBr.$$

Beim Erhitzen von 1 Mol. benzolschwefligs. Kali mit etwas

(1) In der unter (3) angeführten Abhandlung. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 568. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 317; Zeitschr. Chem. 1867, 611; Bull. soc. chim. [2] X, 182.

Benzolschweflige Säure.

mehr als 1 Mol. Kalihydrat auf 250 bis 300° entsteht Benzol und schwefligs. Kali :

$$\underset{\text{Benzolschwefligs. Kali}}{C_6H_5KSO_2} + KHO = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Schwefligs. Kali}}{SK_2O_3}.$$

Leitet man zu in Wasser vertheilter benzolschwefliger Säure Chlorgas, so verwandelt sie sich in Sulfobenzolchlorür, $C_6H_5SO_2Cl$, welches mit dem aus sulfobenzols. Salz und Fünffach-Chlorphosphor entstehenden identisch ist (1). — Chlorbenzolschweflige Säure (S. 633) spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser auf 130 bis 140°, analog wie die benzolschweflige Säure, in Oxychlorphenyldisulfür und Sulfochlorbenzolsäure :

$$\underset{\text{Chlorbenzolschweflige Säure}}{3\,C_6H_5ClSO_2} = \underset{\text{Oxychlorphenyldisulfür}}{C_{12}H_8Cl_2S_2O_2} + \underset{\text{Sulfochlorbenzolsäure}}{C_6H_5ClSO_3} + H_2O.$$

Das *Oxychlorphenyldisulfür*, $C_{12}H_8Cl_2S_2O_2$, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Benzol und heifsem Weingeist und krystallisirt aus letzterem in glasglänzenden vierseitigen rhombischen Säulen. Es schmilzt bei 136 bis 138°, löst sich in rauchender Schwefelsäure mit indigblauer Farbe und verwandelt sich mit Zink und Schwefelsäure in Berührung in Chlorphenylsulfhydrat. — *Sulfochlorbenzolbromür*, $C_6H_4ClSO_2Br$, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf in Wasser vertheilte chlorbenzolschweflige Säure und bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als krystallinisch erstarrendes Oel. Es schmilzt bei 52 bis 53° und zerfällt mit Alkalien in sulfochlorbenzols. Salz und Brommetall.

Sulfochlorbenzolsäure. (Chlorphenylschwefelsäure.)

Chlorphenyl, C_6H_5Cl, löst sich, nach Glutz (2), beim Erwärmen mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure

(1) Das Sulfobenzolchlorür erstarrt nach Otto's Beobachtung wenige Grade über 0° zu sehr grofsen und regelmäfsigen rhombischen Krystallen, welche in der Zimmertemperatur wieder schmelzen. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 181; Zeitschr. Chem. 1867, 595; Chem. Centr. 1868, 215; Bull. soc. chim. [2] IX, 380.

Sulfochlorbenzolsäure. (Chlorphenylschwefelsäure.)

allmälig zu einem braunen Liquidum. Sättigt man dieses nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlens. Blei und fällt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff, so erhält man durch Verdampfen der sauren Lösung syrupartige *Chlorphenylschwefelsäure*, $C_6H_5ClSO_3$, die über Schwefelsäure nach und nach in grofsen zerfliefslichen Prismen krystallisirt. Von den durch ihre Beständigkeit sich auszeichnenden Salzen dieser Säure wurden untersucht (1) :

Natronsalz, $C_6H_4ClNaSO_3 + H_2O$, würfelähnliche Krystalle.
Barytsalz, $C_6H_4ClBaSO_3 + H_2O$, perlmutterglänzende Schuppen.
Bleisalz, $C_6H_4ClBaSO_3 + H_2O$, blätterige Masse.
Kupfersalz, $C_6H_4ClCuSO_3 + 2^1/_2H_2O$, grünliche Nadeln.
Silbersalz, $C_6H_4ClAgSO_3$, perlmutterglänzende Schuppen.

Durch Natriumamalgam wird die Chlorphenylschwefelsäure unter Ersatz des Chlors durch Wasserstoff in Phenylschwefelsäure, $C_6H_6SO_3$, verwandelt, welche identisch mit der aus Benzol und Schwefelsäure entstehenden ist. Zink und Schwefelsäure, sowie siedende Kalilauge sind ohne Einwirkung auf Chlorphenylschwefelsäure; durch ein Gemisch von chroms. Kali und Schwefelsäure wird sie in concentrirter Lösung unter Entwickelung von Chlor und Kohlensäure oxydirt. Rauchende Salpetersäure erzeugt mit dem Bleisalz nitrochlorphenyls. und schwefels. Salz, sowie Nitrochlorphenyl, $C_6H_4Cl(NO_2)$, von dem Schmelzp. 75° und dem Erstarrungspunkt 65 bis 60°.

Chlorbenzol löst sich, nach R. Otto und L. Brummer (2), in einem Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure nach und nach unter Bildung von *Sulfochlorbenzolsäure*, $C_6H_5ClSO_3$. Neutralisirt man das mit Wasser vermischte Product in der Wärme mit kohlens. Blei, so liefert das Filtrat das nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser völlig reine Bleisalz. Die

(1) Das Kalksalz dieser Chlorphenylschwefelsäure wurde schon von L. Hutchings (Jahresber. f. 1857, 450) analysirt. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 100; vorläufige Mittheilung Zeitschr. Chem. 1867, 144; im Auszug Chem. Centr. 1867, 881; Bull. soc. chim. [2] VIII, 105.

Sulfochlorbenzolsäure. (Chlorphenylschwefelsäure.)

aus diesem Salz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bleibt beim Verdampfen als farbloser, stark saurer Syrup, der in der Kälte zu einem Haufwerk verworrener, zerfliefslicher Nadeln erstarrt. Die untersuchten Salze der Sulfochlorbenzolsäure haben, wie sich Otto (1) durch eine wiederholte Analyse überzeugte, die von Glutz für die Salze der Chlorphenylschwefelsäure angegebene Zusammensetzung, so dafs beide Säuren als identisch zu betrachten sind. Beim Erhitzen von sulfobenzols. Kali mit Kalihydrat entsteht eine schwarze harzartige Masse, aber kein Chlorphenol. — *Sulfochlorbenzolchlorür*, $C_6H_4ClSO_2$, Cl, bildet sich neben Phosphoroxychlorid beim Zusammenreiben von 1 Mol. trockenem sulfochlorbenzols. Natron mit 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor und bleibt beim Behandeln des Products mit Wasser ungelöst. Es krystallisirt aus (alkoholfreiem) Aether in wohlausgebildeten vierseitigen rhombischen Tafeln oder Säulen, die dem Sulfotoluolchlorür sehr ähnlich riechen, bei 50 bis 51° schmelzen und sich nicht in Wasser aber leicht in Aether und Benzol lösen. Beim Auflösen in Alkohol bildet sich sulfochlorbenzols. Aethyl, als schweres, nicht destillirbares Oel. Durch Erhitzen mit Alkalien oder Barytwasser zerfällt es in sulfochlorbenzols. Salz und Chlormetall. Auf sulfochlorbenzols. Natron ist es in der Wärme ohne Einwirkung. Mit rauchender Salpetersäure entsteht bei längerer Einwirkung Nitrosulfochlorbenzolsäure. — *Sulfochlorbenzolamid*, $C_6H_6ClNSO_2$, bildet sich beim Erwärmen des Chlorürs mit weingeistigem Ammoniak und krystallisirt (nach Entfernung des Salmiaks mit kaltem Wasser) aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln oder, bei langsamer Verdunstung, in grofsen vierseitigen rhombischen Säulen. Es löst sich leicht in heifsem Wasser, Aether und Alkohol und schmilzt bei 143 bis 144°. — *Chlorphenylsulfhydrat*, C_6H_5ClS, bildet sich beim Zusammenbringen von

(1) In der S. 629 angeführten Abhandlung.

Sulfochlorbenzolchlorür mit Zink und verdünnter Schwefelsäure nach der Gleichung :

Sulfochlorbenzolsäure. (Chlorphenylschwefelsäure.)

Sulfochlorbenzolchlorür = Chlorphenylsulfhydrat

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 6H = \left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}S + HCl + 2H_2O.$$

Es verflüchtigt sich bei der Destillation mit den Wasserdämpfen und krystallisirt aus Alkohol in grofsen, weichen, vierseitigen rhombischen Tafeln von höchst widerwärtigem Geruch. Es schmilzt bei 53 bis 54°, verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Aether, Benzol und heifsem Weingeist. Die Bleiverbindung, C_6H_4ClPbS, ist ein citronengelber, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag. — *Chlorphenyldisulfür*, $(C_6H_4Cl)_2S_2$, entsteht durch Erwärmen von Chlorphenylsulfhydrat mit Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. und krystallisirt aus Alkohol in grofsen sechsseitigen Tafeln; es ist geruchlos, schmilzt bei 71°, destillirt unzersetzt und löst sich nicht in Wasser, aber in Aether und heifsem Alkohol. In Berührung mit Zink und Schwefelsäure verwandelt es sich wieder in Chlorphenylsulfhydrat. — Aehnlich wie aus dem Sulfobenzolchlorür durch Einwirkung von Natriumamalgam die benzolschweflige Säure erhalten wird, so läfst sich auch aus dem Sulfochlorbenzolchlorür die *chlorbenzolschweflige Säure*, $C_6H_5ClSO_2$, darstellen. Die aus dem Natronsalz abgeschiedene Säure bildet, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle, weifse Nadeln oder lange vierseitige rhombische Säulen, die bei 88 bis 90° schmelzen und sich nur schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, sowie in Alkohol und Aether lösen. Die analysirten Salze dieser Säure sind :

Natronsalz, $C_6H_4ClNaSO_2 + 2H_2O$, vierseitige rhombische Tafeln.
Kalksalz, $C_6H_4ClCaSO_2$ }, kleine Nadeln.
Barytsalz, $C_6H_4ClBaSO_2$ }, kleine Nadeln.
Bleisalz, $C_6H_4ClPbSO_2$, krystallinischer Niederschlag.

Chlorbenzolschwefligs. Aethyl bildet sich beim Erwärmen

der Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol und wird durch Wasser als krystallinisch erstarrendes Oel ausgefällt; aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, bei 123° schmelzenden Nadeln. — In Berührung mit wässeriger Chromsäure verwandelt sich die chlorbenzolschweflige Säure in Sulfochlorbenzolsäure; mit wässerigem Chlor entsteht Sulfochlorbenzolchlorür und mit Zink und Schwefelsäure Chlorphenylsulfhydrat.

R. Otto (1) beschreibt einige vergebliche Versuche zur Darstellung eines Sulfobenzolcyanürs von der Formel $C_6H_5SO_2, CN$, durch Einwirkung von Cyankalium auf Sulfobenzolchlorür oder von Cyan auf benzolschweflige Säure.

Dichlorsulfobenzid.

Derselbe (2) hat gezeigt, dafs das (durch Einwirkung von Chlor oder Fünffach-Chlorphosphor auf Sulfobenzid (3) nicht zu erhaltende) *Dichlorsulfobenzid*, $C_{12}H_8Cl_2SO_2 = C_6H_4ClSO_2, C_6H_4Cl$, durch Behandlung von Monochlorbenzol mit Schwefelsäureanhydrid entsteht:

Monochlor-benzol				Dichlorsulfo-benzid		Sulfochlor-benzolsäure		
$2\,C_6H_5Cl$	+	$2\,SO_3$	=	$\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}$	+	$C_6H_5ClSO_3$	+	H_2O.

Man läfst auf das in einem geräumigen Kolben befindliche, gut abgekühlte Monochlorbenzol die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids so lange einwirken, bis beim Eintröpfeln der Masse in Wasser sich keine Oeltropfen mehr abscheiden. Trägt man nun das dickflüssige, beim Erkalten erstarrende Product in Wasser ein, so löst sich die Sulfochlorbenzolsäure, während das durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol zu reinigende Dichlorsulfobenzid sich abscheidet. Es bildet lange bieg-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 228; Zeitschr. Chem. 1867, 262; Chem. Centr. 1867, 847; Bull. soc. chim. [2] IX, 497. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 28; im Auszug J. pr. Chem. CIV, 127; Zeitschr. Chem. 1867, 609; Bull. soc. chim. [2] IX, 498; vorläufige Anz. Zeitschr. Chem. 1867, 143; Bull. soc. chim. [2] VIII, 94. — (3) Jahresber. f. 1866, 571.

same seideglänzende Nadeln, schmilzt bei 140 bis 141°, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heifsem Weingeist wie in Aether und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei 140 bis 150° unter Bildung von Sulfochlorbenzolsäure :

Dichlorsulfobenzid.

Dichlorsulfobenzid — Sulfochlorbenzolsäure

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4ClSO_2 \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\} + SH_2O_4 = 2\,C_6H_5ClSO_3.$$

Von alkoholischer Kalilösung wird es nicht angegriffen; concentrirte Salpetersäure löst es ohne Veränderung, Salpeterschwefelsäure erzeugt aber eine in feinen Nadeln krystallisirende, bei 178 bis 179° schmelzende Nitroverbindung. In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, zerfällt es nach und nach fast vollständig in Benzol und Sulfobenzolsäure :

Dichlorsulfobenzid — Sulfobenzolsäure — Benzol

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4ClSO_2 \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\} + 4H + H_2O = C_6H_6SO_3 + C_6H_6 + 2\,HCl.$$

Neben der Sulfobenzolsäure bildet sich noch eine andere Säure, deren Natronsalz nicht rein erhalten wurde, ein harzartiger Körper und — als intermediäres Product — auch Sulfochlorbenzolsäure.

Oxysulfobenzid.

Erhitzt man, nach L. Glutz (1), eine Mischung von 2 Th. krystallisirtem Phenol und 3 Th. Schwefelsäurehydrat drei bis vier Stunden auf 160° und giefst dann die dickflüssige Masse in viel kaltes Wasser, so setzen sich allmälig röthliche, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren zu reinigende Krystalle eines als *Oxysulfobenzid* bezeichneten Körpers von der Formel $C_{12}H_{10}SO_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\right\} SO_2$, ab. Es löst sich kaum in kaltem, leicht in siedendem Wasser wie in Alkohol und

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 52; vorläufige Anzeige Zeitschr. Chem. 1867, 435; Bull. soc. chim. [2] VIII, 361.

Oxysulfobenzid.

Aether und krystallisirt daraus in sternförmig gruppirten starken Nadeln. Es schmilzt in der Wärme, sublimirt nur schwierig und zersetzt sich in höherer Temperatur. In ätzenden und kohlens. Alkalien löst es sich (in letzteren unter Entwickelung von Kohlensäure) mit grofser Leichtigkeit und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. *Oxysulfobenzidammoniak*, $Ө_{12}H_9(NH_4)SӨ_4$, setzt sich beim freiwilligen Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung des Oxysulfobenzids in büschelförmig gruppirten, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln ab. Die nämliche Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen des Oxysulfobenzids mit concentrirtem Ammoniak. *Oxysulfobenzidnatron*, $Ө_{12}H_9NaSӨ_4 + H_2Ө$, krystallisirt in kurzen, wohl ausgebildeten, leicht in Wasser und siedendem Alkohol löslichen Prismen. Die Lösung beider Verbindungen reagirt stark alkalisch und giebt mit Metallsalzen Niederschläge von wechselndem Metallgehalt. *Essigs. Oxysulfobenzid*, $Ө_{12}H_8(Ө_2H_3Ө)_2SӨ_4$, bildet sich beim Erhitzen von Oxysulfobenzid mit überschüssigem Chloracetyl auf 130°. Es ist neutral, unlöslich in kalter Natronlauge, sehr wenig löslich in heifsem Wasser, aber löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in spiefsförmigen Nadeln. In der Siedehitze zerfällt es mit Alkalien in Oxysulfobenzid und Essigsäure. *Nitrooxysulfobenzid*, $Ө_{12}H_8(NӨ_2)_2SӨ_4$, scheidet sich aus der Lösung des Oxysulfobenzids in erwärmter Salpetersäure in Krystallschuppen ab, ist unlöslich in Wasser, nur wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt aus Alkohol in mikroscopischen rhombischen Nadeln. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet es leicht lösliche, tief gelbrothe Verbindungen. *Nitrooxysulfobenzidbaryt*, $Ө_{12}H_6Ba_2(NӨ_2)_2SӨ_4$, setzt sich aus der (durch Kohlensäure vom Barytüberschufs befreiten und verdampften) Lösung des Nitrooxysulfobenzids in heifsem Barytwasser in krystallinischen Krusten ab. Das in analoger Weise erhaltene *Nitrooxysulfobenzidnatron*, $Ө_{12}H_6Na_2(NӨ_2)_2SӨ_4$, bildet rothgefärbte Krusten und giebt in wässeriger Lösung mit Silber-, Zink-, Kupfer- und Blei-

salzen Niederschläge von, wie es scheint, entsprechender Zusammensetzung. — *Jodwasserstoffs. Amidomonooxysulfobenzid*, $C_{12}H_4(NH_2)_2SO_4$, 2HJ, bildet sich durch Einwirkung von Jodphosphor auf Nitrooxysulfobenzid bei Gegenwart von etwas heifsem Wasser und setzt sich aus der vom Phosphor getrennten Lösung in Krystallen ab. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, zersetzt sich nicht bei 100° und scheidet am Licht allmälig Jod ab. Versetzt man die wässerige Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich die freie Base als weifser, an der Luft rasch braun werdender Niederschlag ab.

Phenylschwefelsäuren. (Phenolsulfosäuren.)

Wie schon im Jahresbericht f. 1866, 447 angedeutet ist, betrachtet Kekulé die s. g. Phenylschwefelsäure nicht als eine Aethersäure, sondern mit der Formel $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\ OH\end{cases}$ als ein den Schwefelsäurerest SO_3H enthaltendes Substitutionsderivat des Phenols. Er (1) hat nun bei der experimentellen Prüfung dieser Ansicht gefunden, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere Modificationen der Phenolmonosulfosäure entstehen, welche als *Phenolparasulfosäure* und *Phenolmetasulfosäure* unterschieden werden. — Phenol löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure und das flüssige, die beiden Säuren enthaltende Product erstarrt nach einigen Tagen zu einer festen Krystallmasse. Bei einem Ueberschufs an Schwefelsäure und stärkerem oder längerem Erhitzen bildet sich leicht Phenoldisulfosäure, deren Anwesenheit die Trennung der beiden Phenolmonosulfosäuren erschwert. Man löst das Product in Wasser, sättigt die unzersetzt gebliebene Schwefelsäure durch kohlens. Blei, zersetzt die geringe Menge des gebildeten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und benutzt das Filtrat zur Darstellung von Salzen. Die Salze der

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 197, 641; Instit. 1867, 198; 1868, 21.

Phenylschwefelsäuren. (Phenolsulfosäuren.)

Phenolparasulfosäure werden bei Anwendung sehr verschiedener Basen mit Leichtigkeit rein erhalten; die Phenolmetasulfosäure gewinnt man am leichtesten als Kalisalz oder als basisches Bleisalz, welches in siedendem Wasser etwas löslich ist und beim Erkalten krystallinisch sich abscheidet. Verdampft man eine Lösung der Kalisalze, so scheidet sich zuerst phenolparasulfos. Kali in langen sechsseitigen Blättchen ab, dann folgt eine gemischte Krystallisation und aus der letzten Mutterlauge setzen sich Nadeln des phenolmetasulfos. Salzes ab. Das phenolparasulfos. Kali bildet nach dem Umkrystallisiren grofse, wasserfreie, wohlausgebildete sechsseitige Platten, das phenolmetasulfos. Kali enthält 2 Mol. Wasser und krystallisirt in grofsen Prismen; aus alkoholischer Lösung krystallisiren beide Salze in platten Nadeln. Wie das Kalisalz, so krystallisirt auch das Natron- und das Bleisalz der Phenolparasulfosäure zuerst; das phenolparasulfos. Blei bildet lange feine, meist zu Warzen vereinigte Nadeln; das in Wasser äufserst leicht lösliche phenolmetasulfos. Blei schiefst erst beim längeren Stehen der syrupdicken Lösung in kleinen Nadeln an. Die wässerige Lösung der Salze beider Säuren giebt mit Bleiessig Niederschläge von basischen Bleisalzen, aus welchen die freie Säure nicht abgeschieden werden kann. — Erhitzt man ein Salz dieser Säuren mit Aetzkali, Alkohol und Jodäthyl, so bilden sich die krystallisirbaren Kalisalze der Aethylphenolparasulfosäure oder Aethylphenolmetasulfosäure. Die Kalisalze der in entsprechender Weise dargestellten methylhaltigen Säuren verhalten sich genau wie das eben so zusammengesetzte Kalisalz der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisol entstehenden Anisolsulfosäure. — Für die oben erwähnte Ansicht über die Constitution der Phenolsulfosäuren spricht nach Kekulé ferner noch die zweibasische Natur der *Nitrophenolsulfosäure*, $C_6H_3(NO_2)OH . SO_3H + 3H_2O$. Diese Säure bildet sich sehr leicht durch Einwirkung des Dampfs von rauchender Schwefelsäure auf die flüssige Mo-

Phenylschwefelsäuren. (Phenolsulfosäuren.)

dification des Nitrophenols. Man neutralisirt die siedende wässerige Lösung des krystallinischen Products nur so weit mit kohlens. Blei oder Baryt, bis sie nicht mehr blafsgelb, sondern tief orangegelb gefärbt, also bis die gebildete Sulfosäure zur Hälfte gesättigt ist, und entfernt dann das Blei oder den Baryt mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in blafsgelben platten Nadeln oder Prismen, die bei 51°,5 schmelzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittern und dann bei 122° schmelzen. Die untersuchten Salze sind :

Neutr. Natronsalz, $C_6H_3(NO_2)Na_2SO_4 + 3H_2O$, grofse morgenrothe Prismen.
Saures Natronsalz, $C_6H_4(NO_2)NaSO_4 + 3H_2O$, blafsgelbe Prismen.
Neutr. Kalisalz, $C_6H_3(NO_2)K_2SO_4 + H_2O$, orangerothe Nadeln.
Saures Kalisalz, $C_6H_4(NO_2)KSO_4$, blafsgelbe Nadeln.
Saures Barytsalz, $2\,C_6H_4(NO_2)BaSO_4 + H_2O$: wohl ausgebildete Krystalle.

Die Lösungen der neutralen Salze geben mit Säuren krystallinische Niederschläge der sauren Salze; das neutrale Blei- und Barytsalz sind schwer lösliche gelbe krystallinische Niederschläge, die sich aus heifsen Flüssigkeiten in ziegelrothen Krystallen absetzen. — Gegen schmelzendes Kalihydrat verhalten sich die Phenolsulfosäuren analog wie die Sulfobenzolsäure :

$$\underset{\text{Sulfobenzols. Kali}}{C_6H_5 . KSO_3} + KHO = \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5 . OH} + \underset{\text{Schwefligs. Kali}}{SK_2O_3}.$$

$$\underset{\text{Phenolsulfos. Kali}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_3K\end{cases}} + KHO = \underset{\text{Dihydroxylbenzol (Brenzcatechin, Resorcin)}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}} + \underset{\text{Schwefligs. Kali}}{SK_2O_3}.$$

Aus der Phenolmetasulfosäure entsteht Brenzcatechin, aus der Phenolparasulfosäure Resorcin (vgl. S. 615).

G. Städeler (1) betrachtet auf Grund der nachstehenden Beobachtungen die Phenylschwefelsäure als der Isäthionsäure entsprechend zusammengesetzt und zur Salicylsäure in demselben Verhältnifs stehend, wie die Isäthionsäure zur Milchsäure :

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 295; Zeitschr. Chem. 1868, 192.

Phenyl-schwefel-säuren. (Phenolsulfo-säuren.)

Isäthionsäure	Milchsäure
$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_4 \cdot S\Theta_2 \\ H \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_4 \cdot C\Theta \\ H \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta.$
Phenylschwefelsäure	Salicylsäure
$\Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_4 \cdot S\Theta_2 \\ H \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_4 \cdot C\Theta \\ H \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Die (von Städeler auch als Phenylensulfonsäure bezeichnete) Phenylschwefelsäure bildet sich ebensowohl durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid wie von Schwefelsäurehydrat auf Phenol; das in grofsen, aus haarfeinen Nadeln bestehende Barytsalz, $C_6H_5BaS\Theta_4 + 2^1/_2 H_2\Theta$, reagirt völlig neutral, löst sich in $2^1/_4$ Th. Wasser bei 15°, und verliert durch Verwitterung an der Luft 1 Mol., über Schwefelsäure alles Wasser. Wird die concentrirte Lösung dieses Salzes mit heifs gesättigtem Barytwasser vermischt, so scheidet sich das dem neutralen salicyls. Baryt entsprechende Salz, $C_6H_4Ba_2S\Theta_4 + 2H_2\Theta$, als schwerer, aus mikroscopischen Kügelchen bestehender Niederschlag ab. Es ist sehr schwer löslich, reagirt alkalisch und die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls violett, aber weniger schön als die des gewöhnlichen Salzes. — Erhitzt man die Phenylschwefelsäure oder Phenol mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich die schon von Kekulé und von Weinhold (S. 642) untersuchte, von Ersterem Phenoldisulfosäure, von Letzterem Oxyphenylendisulfonsäure, von Städeler aber Phenetyldisulfonsäure genannte Säure, $C_6H_6S_2\Theta_7$, nach der Gleichung :

Phenylschwefelsäure (Phenolmonosulfosäure) (Phenylensulfonsäure)	Phenoldisulfosäure (Oxyphenylendisulfonsäure) (Phenetyldisulfonsäure)

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_4 \cdot S\Theta_2 \\ H \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}S\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_3 \cdot 2S\Theta_2 \\ H \qquad\quad H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4 + H_2\Theta.$$

Der *phenetyldisulfons. Baryt*, $C_6H_4Ba_2S_2\Theta_7 + 4H\Theta$, krystallisirt in kurzen dicken Prismen oder aus saurer Lösung in grofsen glas- und perlmutterglänzenden oblongen Tafeln, welche erst bei 225° den ganzen Wassergehalt verlieren. Kocht man die Lösung dieses Salzes mit kohlens. Baryt, so bildet sich ein pulverförmiges, auch in siedendem Wasser schwer lösliches, stark alkalisch reagirendes Barytsalz von

der Formel $C_6H_3Ba_3S_2O_7$ + $3 H_2O$. Bei 170⁰ verliert dieses Salz $^2/_3$ und erst bei 225⁰ den Rest des Wassers. Die freie Phenetylsulfonsäure krystallisirt über Schwefelsäure Anfangs in langen seideglänzenden Nadeln und erstarrt dann zu einer sehr zerfliefslichen weifsen Krystallmasse. Die wässerige Lösung giebt, wie die des Barytsalzes, mit Eisenchlorid eine rubinrothe, die weingeistige Lösung dagegen eine violette Färbung.

Phenylschwefelsäuren. (Phenolsulfosäuren.)

Nach einer vorläufigen Angabe von A. Waschtschenko-Sachartschenko (1) enthält die von R. Schmitt (2) bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Diazophenylschwefelsäure, $C_6H_4N_2SO_3$, erhaltene braune syrupartige Flüssigkeit mehrere Säuren, von welchen die eine beim längeren Stehen in warzenförmig gruppirten Körnern anschiefst und wahrscheinlich mit der Mitscherlich'schen Sulfobenzidsäure, $C_6H_6SO_3$, identisch ist.

E. Menzner (3) untersuchte mehrere Salze der Phenolschwefelsäure (Phenyloxydschwefelsäure), $C_6H_6SO_4$. Zur Darstellung der Säure wurde ein Gemenge von 1 Aeq. krystallisirtem Phenol und 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat auf 100⁰ erhitzt, nach 24 stündigem Stehen mit viel Wasser verdünnt, mit kohlens. Blei neutralisirt und dann das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zuerst in der Wärme, zuletzt im Exsiccator über Schwefelsäure concentrirt. Sie bleibt dann als röthliche, stark sauer reagirende, leicht zerfliefsliche krystallinische Masse. Die durch Neutralisiren dieser Säure mit den betreffenden Basen erhaltenen Salze sind alle in Wasser löslich, meist krystallisirbar und enthalten mit Ausnahme des Ammoniaksalzes Krystallwasser, welches bei 140⁰ entweicht; nur das Blei- und Kupfersalz lassen sich nicht ohne Zersetzung entwässern. Untersucht wurden :

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 33. — (2) Jahresber. f. 1861, 623. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 175; Zeitschr. Chem. 1867, 607; Chem. Centr. 1868, 606; Bull. soc. chim. [2] IX, 378.

Kalisalz, $C_6H_5KSO_4 + {}^1/_2 H_2O$, glänzende Nadeln.
Natronsalz, $C_6H_5NaSO_4 + 2 H_2O$, rhombische Säulen.
Ammoniaksalz, $C_6H_5(NH_4)SO_4$, glänzende Nadeln.
Barytsalz, $C_6H_5BaSO_4 + 1^1/_2 H_2O$, kleine Nadeln.
Kalksalz, $C_6H_5CaSO_4 + 3 H_2O$, Blättchen.
Magnesiasalz, $C_6H_5MgSO_4 + 3^1/_2 H_2O$, rhombische Prismen.
Mangansalz, $C_6H_5MnSO_4 + 3^1/_2 H_2O$, röthliche Prismen.
Zinksalz, $C_6H_5ZnSO_4 + 3^1/_2 H_2O$, rhombische Prismen.
Bleisalz, $C_6H_5PbSO_4 + 2^1/_2 H_2O$, seideglänzende Nadeln.
Kupfersalz, $C_6H_5CuSO_4 + 3 H_2O$, grüne rhombische Prismen.

Oxyphenylendisulfonsäure.

Nach C. Weinhold (1) entsteht beim Erhitzen von überschüssiger englischer Schwefelsäure mit Phenol neben Phenyloxydschwefelsäure, $C_6H_6S_2O_4$, noch eine andere, als *Oxyphenylendisulfonsäure* bezeichnete Säure, welche sich von der ersteren dadurch unterscheidet, dafs sie beim Neutralisiren mit kohlens. Blei ein in kaltem Wasser schwer lösliches basisches Bleisalz bildet. Zur Darstellung der Oxyphenylendisulfonsäure, $C_6H_6S_2O_7$, leitet man auf durch Eis abgekühltes krystallisirtes Phenol den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure. Die sich bildende wachsartige, leicht schmelzbare Masse wird nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade mit viel Wasser verdünnt und mit so viel kohlens. Blei versetzt, dafs die freie Schwefelsäure vollständig an Blei gebunden ist. Die vom schwefels. Blei abfiltrirte saure Flüssigkeit wird nun heifs mit kohlens. Blei vollkommen neutralisirt und heifs filtrirt, wo sich beim Erkalten das basische Bleisalz der Oxyphenylendisulfonsäure in schuppigen Krystallen absetzt. Aus dem gelöst bleibenden sauren Salz gewinnt man durch wiederholtes Neutralisiren mit kohlens. Blei neue Mengen des basischen Salzes. Die daraus durch theilweise Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Oxyphenylendisulfonsäure erstarrt beim längeren Stehen der zum Syrup verdampften Lösung zu farb-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 58; Zeitschr. Chem. 1867, 590; Chem. Centr. 1868, 76; Arch. Pharm. [2] CXXXI, 1; Bull. soc. chim. [2] IX, 142; Ann. ch. phys. [4] XII, 490.

losen, sternförmig gruppirten, seideglänzenden Krystallen, die an der Luft rasch zerfliefsen, sich auch leicht in Weingeist lösen, beim Erhitzen schmelzen und oberhalb 100° unter Bildung von Schwefelsäure und Geruch nach Phenol zerfallen. Die Salze sind, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, in Wasser und Alkohol leicht löslich und nur schwierig krystallisirbar; sie zersetzen sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge auf 180°, liefern aber durch Behandlung mit Salpetersäure, Chlor, chlors. Kali und Salzsäure und auch mit Jodwasserstoffsäure Schwefelsäure. Das Kalisalz, $2 G_6H_4K_2S_2O_7 + H_2O$, krystallisirt in monoklinometrischen Prismen, die den Wassergehalt erst oberhalb 100° verlieren; das Barytsalz, $G_6H_4Ba_2S_2O_7 + 4 H_2O$, ist in absolutem Alkohol unlöslich und krystallisirt in monoklinometrischen Säulen, die in gelinder Wärme oberflächlich verwittern, die letzten Antheile des Krystallwassers aber erst oberhalb 225° verlieren. Das neutrale Bleisalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten nadelförmig und zerfällt in der wässerigen Lösung leicht in basisches und saures Salz. Das basische Bleisalz, $2 G_6H_4Pb_2S_2O_7 + Pb_2O + 5 H_2O$, schlägt sich beim Erkalten der wässerigen Lösung des neutralen Salzes in talkartig sich anfühlenden Krystallschuppen nieder. Es bildet sowohl mit oxyphenylendisulfons. Ammoniak wie auch mit essigs. Blei leicht lösliche Doppelverbindungen. Ob die vorstehende Säure Weinhold's mit Kekulé's Phenoldisulfosäure (1) identisch ist, bleibt, wie Kolbe (2) hervorhebt, unentschieden.

Oxyphenylendisulfosäure.

Phenylen- und Aethylendiäthylaceton.

Phenylendiäthylaceton, $G_6H_4(G_2H_5)_2G_2O_2$, bildet sich nach G. Wischin (3) beim Zusammenbringen von Zinkäthyl mit Phtalsäurechlorid nach der Gleichung :

(1) Jahresber. f. 1866, 446. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 63. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 259; Zeitschr. Chem. 1867, 46; 1868, 19; Chem. Centr. 1868, 575; Ann. ch. phys. [4] XIII, 478; Bull. soc. chim. [2] IX, 476.

Phenylen- und Aethylendiäthylaceton.

Phtalsäure-chlorid		Zinkäthyl		Phenylendiäthyl-aceton	
C_6H_4, C_2O_2, Cl_2	+	$2(C_2H_5, Zn)$	=	$C_6H_4(C_2H_5)_2C_2O_2$	+ 2 ZnCl.

Man vermischt die Lösung des Phtalsäurechlorids in etwa 10 Vol. Benzol bei 15 bis 20° tropfenweise und unter fortwährendem Umschütteln mit dem Zinkäthyl, vermischt nach dem Abgiefsen des überstehenden Benzols den Kolbeninhalt mit etwas Wasser und reinigt das abgeschiedene braune Oel durch Lösen in Aether, Schütteln mit verdünnter Natronlauge, mit Wasser und schliefslich mit Thierkohle. Die ätherische Lösung setzt dann beim langsamen Verdunsten das Phenylendiäthylaceton in grofsen farblosen Krystallen ab, die angenehm fruchtartig riechen, bei 52° schmelzen, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen und mit zweifach-schwefligs. Alkalien keine Verbindung eingehen. — *Aethylendiäthylaceton*, $C_2H_4(C_2H_5)_2C_2O_2$, wird in ganz analoger Weise aus Chlorsuccinyl und Zinkäthyl dargestellt und bildet eine schwach gelblich gefärbte, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, welche weder krystallisirt, noch unzersetzt siedet und mit zweifach-schwefligs. Alkalien sich ebenfalls nicht verbindet.

Chinonderivate.

L. Carius (1) hat die Bedingungen näher untersucht, unter welchen bei der Darstellung der Trichlorphenomalsäure die schon früher erwähnte (2), für gechlortes Chinon gehaltene, gelbe krystallisirte Substanz entsteht. Reines chlorigs. Gas (wie es durch Erwärmen auf höchstens 60 bis 70° einer mit 50 Th. chlors. Kali versetzten und mit 100 Th. Wasser verdünnten Lösung von 16 Th. Benzol in 100 Th. Schwefelsäurehydrat erhalten wird) wird von trockenem Benzol reichlich absorbirt, unter Bildung einer intensiv gelben Flüssigkeit, die den Geruch nach chloriger

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 315; Zeitschr. Chem. 1868, 17; J. pr. Chem. CIII, 55; Chem. Centr. 1867, 849; Ann. ch. phys. [4] XIII, 498; Bull. soc. chim. [2] X, 49. — (2) Jahresber. f. 1866, 568.

Chinon-derivate.

Säure bald verliert. Aus dieser Lösung krystallisirt, nach dem Verdampfen des überschüssigen Benzols, reines *Dichlorchinon*, $\mathrm{C_6H_2Cl_2\Theta_2}$, in schönen gelben Krystallen. Unterwirft man, nach dem Einleiten einer gröfseren Menge von chloriger Säure, die concentrirtere Lösung (nachdem alle chlorige Säure verändert ist) der Destillation, so geht zuerst Benzol, dann (neben wenig Dichlorchinon) Chlorbenzol, $\mathrm{C_6H_5Cl}$, über und der oberhalb 135° siedende Rückstand erstarrt fast ganz zu Krystallen von Dichlorchinon. Die Bildung des Chlorbenzols und des Dichlorchinons, der alleinigen Producte der Reaction, erfolgt nach den Gleichungen :

1. $\mathrm{C_6H_6 + Cl_2\Theta_3 = C_6H_4Cl_2\Theta_2 + H_2\Theta}$.
2. $\mathrm{2\,C_6H_6 + C_6H_4Cl_2\Theta_2 + Cl_2\Theta_3 = 2\,C_6H_5Cl + 2\,C_6H_2Cl_2\Theta_2 + 3\,H_2\Theta}$.

Leichter und in gröfserer Menge läfst sich Dichlorchinon und Chlorbenzol neben Trichlorphenomalsäure darstellen, wenn man in mit Glasstöpseln lose verschlossenen Kochflaschen je 48 Grm. Benzol in 300 Grm. Schwefelsäurehydrat löst, mit 150 Grm. Wasser verdünnt, nach dem Erkalten 100 Grm. Benzol zusetzt und nun wie bei der Darstellung der Trichlorphenomalsäure mit dem Eintragen von 150 Grm. fein gepulvertem chlors. Kali verfährt. Bei 18 bis 20° ist nach etwa 8 Tagen die Operation beendigt, man erwärmt alsdann in Wasser eingesenkt auf 60 bis 70° (sollte sich hierbei noch chlorige Säure entwickeln, so müssen die Flaschen sofort abgekühlt werden), verdünnt bis zur Lösung des schwefels. Kali's mit Wasser, trennt durch Abheben die oben aufschwimmende Benzollösung von der sauren wässerigen Flüssigkeit, wascht erstere wiederholt mit Wasser (um die gelöste, der sauren wässerigen Lösung durch Aether zu entziehende Trichlorphenomalsäure noch zu gewinnen) und unterwirft sie der fractionirten Destillation. Das in dem Destillationsrückstande enthaltene Dichlorchinon krystallisirt aus heifsem Alkohol in stark glänzenden, intensiv gelben kurzen Prismen und Tafeln, welche häufig mit ihren spitzeren Ecken aneinander

Chinonderivate.

gereiht sind. Durch Kali- oder Barythydrat wird das Dichlorchinon selbst in sehr verdünnter Lösung rasch verändert, indem sich die Flüssigkeit intensiv grün oder bei überschüssigem Alkali braun färbt. Es bildet sich hierbei, wahrscheinlich entsprechend der Gleichung :

Dichlorchinon ... Dichlorhydrochinon

$$2\,C_6H_2Cl_2O_2 + KHO = C_6HKCl_2O_2 + C_6H_4Cl_2O_2.$$

Dichlorhydrochinon und eine leicht veränderliche, noch nicht näher untersuchte chlorhaltige Säure. Erwärmt man Dichlorchinon mit gesättigtem Barytwasser im Verhältnifs von $C_6H_2Cl_2O_2$: 2BaHO, fällt dann den Baryt mit Schwefelsäure aus, so läfst sich dem Filtrat mittelst Aether Dichlorhydrochinon neben einer humusartigen Materie entziehen, während die wässerige Lösung wenig einer leicht löslichen amorphen Säure enthält.

H. Koch (1) hat einige Derivate des Chloranils und der Chloranilsäure untersucht. Zur Darstellung des Chloranils (2) ist es nach Ihm zweckmäfsig statt des Phenylalkohols Phenylschwefelsäure anzuwenden. Man bringt dieselbe mit concentrirter Salzsäure gemischt in eine geräumige Porcellanschale und setzt nach und nach Stückchen von geschmolzenem chlors. Kali zu, Anfangs vorsichtig bis sich die Mischung gebräunt und verdickt hat, dann unter Erwärmung so lange, bis sich Krystalle von rohem Chloranil abzuscheiden beginnen. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol sind dieselben zur Darstellung des chloranils. Kali's hinreichend rein. Man trägt sie zu diesem Zweck, mit Alkohol befeuchtet, in sehr verdünnte, auf 50° erwärmte Kalilauge (etwa 1 pC. Kalihydrat enthaltend) so lange unter Schütteln ein, bis nichts mehr aufgenommen wird, filtrirt noch warm, verdampft auf die Hälfte und setzt

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 583; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 202; Chem. Centr. 1868, 913; Bull. soc. chim. [2] X, 70. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., V, 667; Jahresber. f. 1863, 391.

Chinon-derivate.

dann tropfenweise concentrirte Kalilauge zu, bis eine rasch abgekühlte Probe in Krystallen anschiefst. Das Salz krystallisirt dann in einigen Stunden in schön purpurroth gefärbten Prismen aus; der Rest wird aus der Mutterlauge durch Verdampfen und Einleiten von Kohlensäure abgeschieden. — Wird chloranils. Kali mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor erhitzt, so bildet sich Chloranil, nach der Gleichung:

$$C_6Cl_2K_2O_4 + 2PCl_5 = 2KCl + 2POCl_3 + C_6Cl_4O_2.$$

Das Chloranil läfst sich daher mit der Formel $C_6Cl_2O_2, Cl_2$ als Chloranilsäurechlorid betrachten. Der Versuch, das entsprechende Cyanid (durch Behandeln von Chloranil mit Cyankalium und Weingeist) darzustellen, führte wegen der leichten Zersetzbarkeit der entstehenden Verbindung zu keinem bestimmten Resultat. Der Einwirkung von Reductionsmitteln unterworfen, geht die Chloranilsäure durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in *Hydrochloranilsäure*, $C_6H_4Cl_2O_4$, über. Man erhält dieselbe, indem man in eine mit Salzsäure schwach angesäuerte (und durch zeitweiligen Zusatz von Säure sauer zu erhaltende) wässerige Lösung von Chloranilsäure oder chloranils. Kali nach und nach Natriumamalgam einträgt, bis die Lösung sich entfärbt hat und die Wasserstoffentwickelung beginnt, worauf nach einiger Zeit die Säure auskrystallisirt, die man mit kaltem Wasser abwascht, zwischen Papier prefst und über Schwefelsäure im Vacuum trocknet. Noch rascher erfolgt die Umwandlung durch Zinn und Salzsäure; hierbei entsteht aber leicht, wenn nicht von Anfang eine heftige Wasserstoffentwickelung stattfindet, ein intermediäres Product, das die Flüssigkeit grün färbt und sich nach dem Verdünnen mit Wasser als grünes, an der Luft sich röthendes zinnhaltiges Pulver abscheidet. Die Chloranilsäure geht ferner in Hydrochloranilsäure über, wenn sie mit einer kalt gesättigten Lösung von schwefliger Säure mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wird. Nach der Entfärbung der Flüssigkeit öffnet man die abgekühlte Röhre,

Chinonderivate.

entfernt die überschüssige schweflige Säure durch einen Strom von Kohlensäure und läfst die Lösung bei Luftabschlufs krystallisiren. Die Hydrochloranilsäure bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die sich im trockenen Zustand unverändert erhalten, durch feuchte Luft, Chlor oder Brom aber rasch (nach vorhergegangener schwarzer Färbung) in Chloranilsäure zurückverwandelt werden, weshalb die Darstellung von Salzen auch nicht gelingt. Chlorbaryum und schwefels. Kupfer fällen aus der Lösung bei Zusatz von Ammoniak grüne Niederschläge, die sich an der Luft bräunen; salpeters. Silber wird schnell reducirt. — Eine Mischung von 1 Mol. Hydrochloranilsäure mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor erwärmt sich unter Bräunung und reichlicher Entwickelung von Salzsäure und verflüssigt sich zuletzt. Erhitzt man nun, so destillirt mit den Salzsäuredämpfen Phosphoroxychlorid, bis der Retorteninhalt fest geworden ist, worauf erst in höherer Temperatur nochmals Phosphoroxychlorid und zuletzt ein farbloses Sublimat erscheint. Der theilweise verkohlte Rückstand giebt bei der Behandlung mit Wasser eine gelbgefärbte Lösung, aus welcher nach dem Verdunsten *Hydrochloranilsäurechlorid*, $\Theta_6H_2Cl_2\Theta_2, Cl_2$, in farblosen Nadeln anschiefst. Es ist beständiger als die Säure, löst sich in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe und läfst sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Die Lösungen werden erst nach längerer Zeit unter Bildung von Chloranilsäure zersetzt; Eisenchlorid färbt dieselben dunkelgrün. Die Bildung dieses Chlorides, das sich von dem isomeren Tetrachlorhydrochinon sogleich durch seine Leichtlöslichkeit im Wasser unterscheidet, entspricht der Gleichung:

$$\Theta_6H_4Cl_2\Theta_4 + 2PCl_5 = \Theta_6H_2Cl_2\Theta_2, Cl_2 + 2P\Theta Cl_3 + 2HCl.$$

Die in zwei Phasen erfolgende Entwickelung des Phosphoroxychlorides läfst vermuthen, dafs anfänglich eine Verbindung des Chlorides mit Phosphoroxychlorid entsteht. — Wird die Hydrochloranilsäure in einem Strom von trockenem Chlor im Wasserbad erhitzt, so geht sie unter Ent-

Chinonderivate.

wickelung von Salzsäure und Bildung eines flüchtigen stark riechenden Oeles in eine rothe schmierige Masse über, die im Vacuum über Aetzkalk erhärtet, an der Luft aber schnell zerfliefst und sich in Wasser mit rother Farbe löst. Salpeters. Silber fällt aus dieser Lösung einen braunen krystallinischen Niederschlag von der Formel $C_6Cl_4Ag_2O_4$, der an trockener Luft unveränderlich ist und bei raschem Erhitzen verpufft. Das durch Chlor erhaltene Zersetzungsproduct scheint daher *Dichlorhydrochloranilsäure* zu sein; durch Wasser und durch Basen wird dieselbe in der Siedehitze in Chloranilsäure zurückverwandelt. — Auch mit Brom scheint sich die Chloranilsäure direct zu verbinden. Erwärmt man die trockene Säure mit überschüssigem Brom und verdampft den nicht gebundenen Antheil desselben unter Zusatz von Wasser, so scheidet sich eine geringe Menge einer öligen, allmälig erstarrenden Verbindung von der wahrscheinlichen Formel $C_6Cl_2H_2Br_2O_4 + H_2O$ (Chloranilsäure + Br_2) ab; die wässerige Flüssigkeit enthält reichliche Mengen von Bromwasserstoff und Oxalsäure, die von einer tiefer gehenden Einwirkung herrühren. — Koch hat ferner constatirt, dafs Hydrochloranil (Tetrachlorhydrochinon) durch Kalilauge nicht zersetzt wird. Aus der bei Luftabschlufs bereiteten gesättigten Lösung krystallisirt ein farbloses Salz, welches in Berührung mit Säuren unter Abscheidung von Hydrochloranil zerfällt und an der Luft in chloranils. Kali übergeht (vgl. S. 652). — Auf die theoretischen Betrachtungen, die Koch an diese Resultate anknüpft, können wir nur hinweisen.

Eingehender sind die Derivate des Tri- und Tetrachlorchinons von C. Graebe (1) untersucht worden. Er stellte das Chloranil dar durch allmäliges Eintragen einer Mischung von 1 Th. kryst. Phenylalkohol und 4 Th. chlors.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 1; im Auszug J. pr. Chem. CV, 22, mit Bemerkungen von O. L. Erdmann; Zeitschr. Chem. 1868, 464; Chem. Centr. 1868, 915, 930; vorläufige Anzeige Zeitschr. Chem. 1867, 39.

Chinon-derivate.

Kali in gelinde erwärmte, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte rohe Salzsäure, weiteren Zusatz von chlors. Kali in kleinen Antheilen, bis die ausgeschiedenen Krystalle sich gelb gefärbt hatten, Waschen derselben mit kaltem Wasser und schliefsliches Digeriren mit kaltem Alkohol, so lange dieser sich noch färbte. Dieses krystallisirte Chloranil (und eben so das aus Phenylschwefelsäure oder Salicin dargestellte) ist nicht reines Tetrachlorchinon, sondern ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Tri- und Tetrachlorchinon, welche sich nicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol, leicht aber nach der vorläufigen Umwandlung in die entsprechenden Hydrochinone trennen lassen. Man suspendirt die Krystallmasse in Wasser, sättigt mit schwefliger Säure, überläfst 24 Stunden der Ruhe, erhitzt wenn Entfärbung eingetreten ist, zum Sieden, kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, welches den gröfsten Theil des Trichlorhydrochinons aufnimmt und das Tetrachlorhydrochinon gemengt mit wenig Trichlorhydrochinon zurückläfst. Das Trichlorhydrochinon schiefst aus der Lösung in grofsen Krystallen an. Läfst man in das heifse Filtrat langsam Salpetersäure eintropfen, so scheidet sich unter Entwickelung von Stickoxyd sogleich Trichlorchinon in gelben Krystallen aus; dieselbe Behandlung wendet man zweckmäfsig auch für die Mutterlauge des krystallisirten Trichlorhydrochinons an (statt der Salpetersäure kann Eisenchlorid benutzt werden). Das Tetrachlorhydrochinon wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Essigsäure oder Benzol gereinigt, aber nicht völlig frei von dem hartnäckig anhaftenden Trichlorhydrochinon erhalten; durch Einwirkung von Salpetersäure oder von Salzsäure und chlors. Kali geht es in Tetrachlorchinon über. Mono- und Dichlorchinon finden sich in dem aus Phenol dargestellten Chloranil nicht. — *Tetrachlorchinon*. Phosphorchlorid wirkt auf Tetrachlorchinon erst bei 180° unter Bildung von Phosphoroxychlorid und kohligen Producten. Eine glattere Reaction erfolgt bei Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid. Erhitzt man

Chinonderivate.

1 Th. Tetrachlorchinon, 2½ Th. Fünffach-Chlorphosphor und 2½ Th. Phosphoroxychlorid zwei bis drei Stunden auf 180 bis 200°, so erhält man als Producte, neben Salzsäure und freiem Chlor, Phosphoroxychlorid und in langen gelben Nadeln krystallisirtes Perchlorbenzol, $ЄC_6Cl_6$. Die Umsetzung erfolgt daher nach der Gleichung $Є_6Cl_4Θ_2 + 2PCl_5 = Є_6Cl_6 + Cl_2 + 2PΘCl_3$. Da das Trichlorchinon bei gleicher Behandlung ebenfalls Perchlorbenzol bildet (S. 653), so kann zur Darstellung des letzteren das (von Graebe als Chloranil bezeichnete) Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon verwendet werden. — Mit dem doppelten Gewicht Chloracetyl im geschlossenen Rohr auf 160 bis 180° erhitzt, verschwindet das Tetrachlorchinon unter reichlicher Bildung von Salzsäure, und der erstarrte Röhreninhalt hinterläfst nach dem Waschen mit Wasser und Natronlauge glänzende prismatische Krystalle, welche durch Sublimation gereinigt werden können und in allen Eigenschaften mit dem unten beschriebenen Diacetyltetrachlorhydrochinon (S. 652) übereinstimmen. Die Bildung desselben erfolgt nach Graebe in zwei Phasen, nach den Gleichungen:

Tetrachlorchinon, Chloracetyl, Hypothetische Verbindung

$$\text{I} \quad Є_6Cl_4Θ_2 + Є_2H_3ΘCl = Є_6Cl_4\begin{cases}Θ\,.\,Є_2H_3Θ\\ΘCl\end{cases}$$

Hypothetische Verbindung, Chloracetyl, Diacetyltetrachlorhydrochinon

$$\text{II} \quad Є_6Cl_4\begin{cases}Θ\,.\,Є_2H_3Θ\\ΘCl\end{cases} + Є_2H_3ΘCl = Є_6Cl_4\begin{cases}Θ\,.\,Є_2H_3Θ\\Θ\,.\,Є_2H_3Θ\end{cases} + Cl_2.$$

Das abgeschiedene Chlor scheint weiter auf das Acetylchlorid einzuwirken. Trichlorchinon bildet mit Chloracetyl dieselbe Verbindung. — Es ist S. 650 angegeben, dafs Trichlorchinon bei der Behandlung mit schwefliger Säure in Trichlorhydrochinon, Tetrachlorchinon in Tetrachlorhydrochinon übergeht, und dafs das gewöhnliche Chloranil die beiden Hydrochinone liefert. Als solche Gemenge erkannte nun Graebe bei der Wiederholung von Hesse's Versuchen (1) die von Demselben durch Einwirkung von

(1) Jahresber. f. 1860, 283, 284.

Chinonderivate.

schwefliger Säure auf Chloranil in alkoholischer und in essigs. Lösung erhaltenen und als Ditetrachloräthylhydrochinon und Ditetrachloracetylhydrochinon beschriebenen Verbindungen; durch kochendes Wasser lassen sie sich in Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon zerlegen. *Tetrachlorhydrochinon.* Der Wasserstoff des Tetrachlorhydrochinons läfst sich durch Metalle oder organische Radicale ersetzen. Das aus der Lösung in Kalilauge krystallisirende Salz (S. 649) hat nach Graebe's Vermuthung die Formel $ЄCl_4(KΘ)_2$, läfst sich aber wegen seiner leichten Veränderlichkeit nicht rein darstellen. Erhitzt man aber Tetrachlorhydrochinon mit 2 Mol. Kalihydrat, etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl und eben so viel Alkohol (als Jodäthyl) 2 bis 3 Stunden auf 130° bis 140°, so bildet sich neben Jodkalium *Tetrachlorhydrochinondiäthyläther*, $Є_6Cl_4(Є_2H_5O)_2$, welcher nach dem Verdampfen der Mischung durch Auslaugen mit Wasser isolirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird (enthielt das Tetrachlorhydrochinon niedrigere Chlorverbindungen, so gehen die entsprechenden Aethylverbindungen in das Product über). Der Tetrachlorhydrochinondiäthyläther krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 112° schmelzen, ohne Zersetzung sublimiren, sich in Wasser nicht lösen und auch in kaltem Alkohol nur wenig, reichlich aber in kochendem Alkohol und Aether löslich sind. Seine Bildung aus dem Kalisalz entspricht der Gleichung $Є_6Cl_4(KΘ)_2 + 2\,Є_2H_5J = Є_6Cl_4(Є_2H_5Θ)_2 + 2\,KJ$. Von kochender Kalilauge wird er nicht angegriffen, von kalter rauchender Salpetersäure unzersetzt gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 130 bis 140° erfolgt Rückbildung von Tetrachlorhydrochinon und Jodäthyl. *Diacetyltetrachlorhydrochinon*, $Є_6Cl_4(Є_2H_3Θ, Θ)_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Tetrachlorhydrochinon schon in der Kälte, nach der Gleichung:

Tetrachlorhydrochinon		Chloracetyl		Diacetyltetrachlorhydrochinon		
$Є_6Cl_4(HΘ)_2$	+	$2\,Є_2H_3Θ, Cl$	=	$Є_6Cl_4(Є_2H_3Θ, Θ)_2$	+	HCl

Chinonderivate.

Man vollendet die Reaction durch Erhitzen mit überschüssigem Chloracetyl, destillirt den Ueberschufs desselben ab und reinigt das Product durch Waschen mit Wasser und Natronlauge und schliefsliches Sublimiren. Es bildet farblose glänzende Nadeln, bei 245° schmelzend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, reichlich in siedendem Alkohol. Gegen Kalilauge und kalte Salpetersäure verhält es sich wie die Aethylverbindung, durch heifse rauchende Salpetersäure wird es unter Zerstörung der Acetylgruppen in Tetrachlorchinon verwandelt. Erhitzt man eine Mischung von Tetrachlorhydrochinon mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor, so destillirt unter Entwickelung von Salzsäure Phosphoroxychlorid und zuletzt sublimirt Perchlorbenzol, C_6Cl_6, gebildet nach der Gleichung $C_6Cl_4(HO)_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2POCl_3 + 2HCl$.

Trichlorchinon. Das in oben angegebener Weise dargestellte Präparat fand Graebe in allen Eigenschaften mit den von Städeler (1) aus Chinasäure erhaltenen übereinstimmend (Schmelzpunkt 164 bis 166°, nach Städeler 160°). Es wird von verdünnter Kalilauge grün gefärbt und dann mit rothbrauner Farbe gelöst unter Bildung von Chloranilsäure, deren Kalisalz sich nach einiger Zeit in Nadeln abscheidet :

Trichlorchinon Chloranils. Kali

$$C_6Cl_3H(O_2) + 2KHO = C_6Cl_2(KO)_2O_2 + HCl + H_2.$$

Fünffach-Chlorphosphor wirkt unter gewöhnlichem Druck auf das Trichlorchinon nicht ein; erhitzt man die Mischung unter Zusatz von Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr auf 180 bis 200°, so wird das Trichlorchinon in Perchlorbenzol verwandelt, nach der Gleichung $C_6Cl_3HO_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2POCl_3 + HCl$. Mit Chloracetyl bildet es wie das Tetrachlorchinon Diacetyltetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_3HO_2 + 2C_2H_3OCl = C_6Cl_4(C_2H_3O, O)_2 + HCl$. Das *Trichlorhydrochinon*, $C_6Cl_3HO_2$, wird nach dem

(1) Jahresber. f. 1849, 321.

Chinonderivate.

oben angegebenen Verfahren in grofsen glänzenden Prismen erhalten, die an der Luft trüb werden. Es schmilzt bei 134°, löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heifsem (worin es zuerst schmilzt) und sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung bräunt sich allmälig an der Luft, durch Bildung von Hexachlorchinhydron. Essigs. Blei fällt aus derselben das in Essigsäure leicht lösliche Bleisalz $\Theta_6Cl_3H\Theta_2Pb_2$, das sich im feuchten Zustand an der Luft dunkel färbt. — Gegen Kalilauge verhält sich das Trichlorhydrochinon wie das Trichlorchinon. Erhitzt man es mit Kalihydrat und Jodäthyl im geschlossenen Rohr, so bildet sich der durch Destillation oder Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende Diäthyläther, $\Theta_6Cl_3H(\Theta_2H_5\Theta)_2$, der in langen Nadeln krystallisirt, bei 68°,5 schmilzt und in seinem Verhalten dem Aether des Tetrachlorhydrochinons ähnlich ist. *Diacetyltrichlorhydrochinon*, $\Theta_6Cl_3H(\Theta_2H_3\Theta, \Theta)_2$, wird wie die entsprechende Verbindung des Tetrachlorhydrochinons erhalten, von welcher es durch etwas gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Aether abweicht. Es schmilzt bei 153° und sublimirt in farblosen Nadeln. Oxydationsmittel verwandeln das Trichlorhydrochinon in Trichlorchinon oder bei ungenügender Einwirkung in Hexachlorchinhydron, $\Theta_{12}Cl_6H_4\Theta_4$, das sich (besonders bei Anwendung von kalter Salpetersäure) in langen schwarzen Nadeln abscheidet. Mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor erhitzt, geht das Trichlorhydrochinon in Penta- und Perchlorbenzol über. Dagegen gelingt es nicht, das Chlor in demselben durch nascirenden Wasserstoff (Behandlung mit Natriumamalgam) zu ersetzen; nur kleine Mengen von Dichlorhydrochinon scheinen sich hierbei zu bilden.

Bezüglich der Chloranilsäure und Hydrochloranilsäure bestätigt Graebe die Angaben von Koch (S. 646). Nach Ihm liefert die Chloranilsäure (Dichlordioxychinon), wenn sie mit 4 bis 5 Mol. Fünffach-Chlorphosphor unter Zusatz von Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr auf 100°

Chinonderivate.

erhitzt wird, direct Perchlorbenzol. Die Hydrochloranilsäure (Dichlortetraoxybenzol) geht beim Erhitzen mit etwas mehr als 4 Mol. Chloracetyl auf 100° im geschlossenen Rohr in *Tetraacetylhydrochloranilsäure*, $Є_6Cl_2(Є_2H_3Θ . Θ)_4$, über, welche nach dem Verdunsten des überschüssigen Chloracetyls krystallisirt zurückbleibt und durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Sie bildet farblose Nadeln, bei 235° schmelzend und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol. Von Kalilauge wird sie nur in der Siedehitze langsam in Chloranilsäure und Essigsäure zerlegt. — Bei der unvollständigen Reduction der Chloranilsäure durch schweflige Säure, so wie bei der Oxydation der Hydrochloranilsäure durch Einwirkung der Luft entsteht *Tetrachlortetraoxychinhydron*, $Є_{12}Cl_4H_6Θ_8$, welches in feinen schwarzen Nadeln krystallisirt. Durch Oxydation geht es in Chloranilsäure, durch weitere Behandlung mit schwefliger Säure in Hydrochloranilsäure über.

Graebe beschreibt ferner einige Sulfosäuren, die sich von Tetrachlorchinon ableiten (1). Das von Hesse als Disulfodichlorsalicyls. Kali aufgeführte Salz ist nach Seiner Analyse *Dichlorhydrochinondisulfos. Kali*, $Є_6Cl_2S_2H_2K_2Θ_8$. Es entsteht bei dem Eintragen von Tetrachlorchinon in eine erwärmte verdünnte Lösung von saurem schwefligs. Kali nach der Gleichung :

Tetrachlorchinon		Saures schwefligs. Kali		Dichlorhydrochinondisulfos. Kali				Saures schwefels. Kali
$Є_6Cl_4Θ_2$	+	$3\,H(SΘ_3K)$	=	$Є_6\begin{cases}(ΘH)_2\\Cl_2\\(SΘ_3K)_2\end{cases}$	+	$2\,HCl$	+	$SKHΘ_4$.

Für die Darstellung des *thiochrons. Kali's* fand Graebe es zweckmäfsig, das Tetrachlorchinon in einer schwach er-

(1) Vgl. die Resultate von Hesse, Jahresber. f. 1859, 304; f. 1860, 279; von Greiff, Jahresber. f. 1863, 391.

Chinon-derivate.

wärmten verdünnten Lösung von neutralem schwefligs. Kali bis zur Sättigung zu lösen und nach dem Erkalten die schweren gelben Krystalle des thiochrons. Salzes von den leichteren weifsen des gleichzeitig gebildeten vorhergehenden durch Schlämmen zu trennen; durch Umkrystallisiren aus Wasser und Auskochen mit Alkohol wird der Rest des letzteren entfernt. Das lufttrockene thiochrons. Kali entspricht der Formel $C_6HS_5K_5\Theta_{17} + 4H_2\Theta$ und verliert bei 130° 3 Mol. Krystallwasser. Bei seiner Bildung wird das Chlor des Tetrachlorchinons durch die Gruppe $S\Theta_3K$ ersetzt und der so gebildete Körper, $C_6\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\(S\Theta_3K)_4\end{matrix}\right.$, verbindet sich mit 1 Mol. saurem schwefligs. Kali; Graebe legt demselben daher die Constitutionsformel $C_6\left\{\begin{matrix}\Theta H\\\Theta(S\Theta_3K)\\(S\Theta_3K)_4\end{matrix}\right.$ bei. Mit Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 130° bis 140° erhitzt, zerfällt es in hydrochinondisulfos. und saures schwefels. Kali, nach der Gleichung:

Thiochrons. Kali				Hydrochinondisulfos. Kali		Saures schwefels. Kali
$C_6\left\{\begin{matrix}\Theta H\\\Theta(S\Theta_3K)\\(S\Theta_3K)_4\end{matrix}\right.$	+	$3H_2\Theta$	=	$C_6\left\{\begin{matrix}\Theta H\\H_2\\(S\Theta_3K)_2\end{matrix}\right.$	+	$3SKH\Theta_4$.

Dieselbe Zersetzung erfährt das krystallisirte Salz bei raschem Erhitzen auf 200° und in verdünnter salzs. Lösung schon bei 100°. Hydrochinondisulfos. Kali entsteht aus dem thiochrons. Kali auch, neben saurem schwefligs. Kali, durch die Einwirkung von Reductionsmitteln (Kochen der Lösung mit Zinkstaub, oder Behandeln mit Natriumamalgam und Salzsäure). Die Darstellung anderer thiochrons. Salze gelang nicht. — Die *Euthiochronsäure*, für welche Hesse die Formel $C_6H_4S_2\Theta_8$, Greiff die Formel $C_6H_6S_2\Theta_{10}$ aufgestellt hatte, ist nach Graebe *Dioxychinondisulfosäure*, $C_6H_4S_2\Theta_{10} = C_6\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\(\Theta H)_2\\(S\Theta_3H)_2\end{matrix}\right.$. Die Bildung des Kalisalzes durch Einwirkung von Alkalien auf das thiochrons. oder das dichlorhydrochinondisulfos. Kali (bei diesem unter Mit-

wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs) erfolgt nach den Gleichungen :

Chinonderivate.

Thiochrons. Kali — Euthiochrons. Kali — Saures schwefligs. Kali

$$\mathrm{C_6}\begin{cases}\mathrm{OH}\\ \mathrm{O(SO_3K)}\\ \mathrm{(SO_3K)_4}\end{cases} + 2\,\mathrm{KOH} = \mathrm{C_6}\begin{cases}\mathrm{(O_2)''}\\ \mathrm{(OK)_2}\\ \mathrm{(SO_3K)_2}\end{cases} + 3\,\mathrm{SKHO_3}.$$

Dichlorhydrochinondisulfos. Kali

$$\mathrm{C_6}\begin{cases}\mathrm{OH}\\ \mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{(SO_3K)_2}\end{cases} + 2\,\mathrm{KOH} + \mathrm{O} = \mathrm{C_6}\begin{cases}\mathrm{(O_2)''}\\ \mathrm{(OK)_2}\\ \mathrm{(SO_3K)_2}\end{cases} + 2\,\mathrm{HCl} + \mathrm{H_2O}.$$

Die freie Euthiochronsäure wird durch genaue Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung, zuletzt über concentrirter Schwefelsäure, in zerfliefslichen gelben Nadeln erhalten, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Von den Salzen untersuchte Graebe

das Kalisalz, $C_6K_4S_2O_{10} + 2\,H_2O$.
„ Natronsalz, $C_6Na_4S_2O_{10} + H_2O$.
„ Barytsalz, $C_6Ba_4S_2O_{10} + 4H_2O$.
„ Silbersalz, $C_6Ag_4S_2O_{10}$.

Bei der Behandlung mit Reductionsmitteln geht die Euthiochronsäure in das entsprechende Hydrochinon, die *Hydroeuthiochronsäure* oder *Tetraoxybenzoldisulfosäure*, $C_6H_6S_2O_{10} = C_6\{^{(OH)_4}_{(SO_3H)_2}$, über. Man erhält das Kalisalz derselben, $C_6H_4K_2S_2O_{10} + 2\,H_2O$, indem man das euthiochrons. Kali mit Zinn und Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung kocht und das Filtrat verdampft, in farblosen Prismen, die sich im feuchten Zustand sehr leicht unter Röthung oxydiren. Es ist schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. Die Lösung besitzt stark reducirende Eigenschaften, wird bei Gegenwart von freiem Alkali schon an der Luft oxydirt, und reducirt salpeters. Silber in der Kälte und salpeters. Quecksilberoxydul in der Siedehitze unter Bildung eines in mennigrothen Nadeln krystallisirenden, noch nicht untersuchten Salzes; durch Eisenchlorid wird sie dunkel braunroth gefärbt. Das in gleicher Weise darzustellende Natronsalz, $C_6H_4Na_2S_2O_{10} + 2\,H_2O$, verhält

Chinonderivate.

sich ebenso. — Die aus der Thiochronsäure durch Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure entstehende Säure ist von der Hydrochinondisulfosäure, welche nach Hesse bei der Behandlung von Chinasäure mit Schwefelsäure entsteht, verschieden. Graebe bezeichnet sie als *β Hydrochinondisulfosäure*, die von Hesse beschriebene als die *α Hydrochinondisulfosäure*. Die freie Säure, $\text{Є}_6H_6S_2\Theta_8$, wird erhalten, indem man das Kalisalz mit basisch-essigs. Blei fällt, den weifsen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das zur Syrupsconsistenz verdampfte Filtrat über Schwefelsäure eintrocknet. Sie krystallisirt in zerfliefslichen Tafeln und ist leicht in Alkohol, nicht aber in Aether löslich. Ihre stark sauer reagirende Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Das Kalisalz, $\text{Є}_6H_4K_2S_2\Theta_8 + 4H_2\Theta$, schiefst aus der heifsen wässerigen Lösung in grofsen Prismen mit schiefer Endfläche an; es verliert über Schwefelsäure sein Krystallwasser, löst sich sehr leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser und nicht in Alkohol. Die neutral reagirende Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt, giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium keine Fällung und reducirt Quecksilberchlorid zu Chlorür, salpeters. Silberoxyd und salpeters. Quecksilberoxydul in der Wärme zu Metall. — Trichlorchinon wird von einer neutralen Lösung von schwefligs. Kali unter Bildung von *trichlorhydrochinonsulfos.* und euthiochrons. Kali aufgenommen, von welchen das erstere in farblosen mikroscopischen Krystallen von der Formel $\text{Є}_6H_2Cl_3KS\Theta_5 + H_2\Theta$ anschiefst. Sein Verhalten ist dem des vorhergehenden Kalisalzes ähnlich, doch ist es in Alkohol löslich. Die mit Kalilauge versetzte Lösung färbt sich bei Luftzutritt roth und läfst allmälig monochlordioxychinonsulfos. Kali auskrystallisiren. Die freie *Trichlorhydrochinonsulfosäure*, $\text{Є}_6H_3Cl_3S\Theta_5$, wie die vorhergehenden aus dem Bleisalz zu erhalten, krystallisirt in zerfliefslichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. Das *monochlordioxychinonsulfos. Kali*, $\text{Є}_6ClK_3S\Theta_7 + 2H_2\Theta$,

Chinonderivate.

krystallisirt aus der der Luft ausgesetzten, mit Kalilauge gemischten Lösung des trichlorhydrochinonsulfos. Kali's in rothen Nadeln, indem gleichzeitig gelbbraun gefärbte (nicht untersuchte) Salze entstehen, die in der Mutterlauge zurückbleiben. Es ist leicht in heifsem und kaltem Wasser, weniger in alkalischen Flüssigkeiten und nicht in Alkohol löslich. Chlorcalcium fällt aus der wässerigen Lösung einen rothvioletten Niederschlag. Salzsäure scheidet aus der concentrirten Lösung das saure Salz, $\text{G}_6\text{ClH}_2\text{KS}\Theta_7$, als krystallinischen Niederschlag, der sich in Wasser mit blutrother Farbe löst und aus der heifs gesättigen Lösung in gelben Blättchen krystallisirt. Durch Zinn und Salzsäure wird das neutrale Salz zu einer farblosen, noch nicht untersuchten Verbindung reducirt. — Graebe zieht aus den hier dargelegten Thatsachen den Schlufs, dafs die Constitution des Chinons, der Chlorchinone und des Hydrochinons durch die Formeln :

Chinon	Tetrachlorchinon	Hydrochinon
$\text{G}_6\text{H}_4\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right>$	$\text{G}_6\text{Cl}_4\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right>$	$\text{G}_6\text{Cl}_4\left\{\begin{matrix}\Theta\text{H}\\\Theta\text{H}\end{matrix}\right.$

auszudrücken ist, welche zeigen, dafs in dem Chinon und den Chlorchinonen die beiden Sauerstoffatome unter sich verbunden sind, in dem Hydrochinon dagegen durch den Hinzutritt des Wasserstoffs dieser Zusammenhang aufgehoben ist. Dieselbe Beziehung besteht zwischen der Chloranilsäure und der Hydrochloranilsäure :

Chloranilsäure (Dichlordioxychinon)	Hydrochloranilsäure (Dichlortetraoxybenzol)
$\text{G}_6\text{Cl}_2\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)''\\(\Theta\text{H})_2\end{matrix}\right.$	$\text{G}_6\text{Cl}_2(\Theta\text{H})_4.$

Bei dem Ersatz des Sauerstoffs im Tetrachlorchinon durch Chlor kann daher auch nicht die Verbindung G_6Cl_8, sondern nur Perchlorbenzol, G_6Cl_6, neben freiem Chlor entstehen. Bezüglich weiterer Betrachtungen Graebe's über die Constitution der Chinongruppe verweisen wir auf die Abhandlung.

Tolyl-, Benzyl- und Kresylverbindungen. Toluol.

Berthelot (1) hat gefunden, dafs die Synthese des Toluols aus Grubengas und Benzol, welche Ihm in der früher angegebenen Weise (2) nicht gelang, dennoch durch trockene Destillation realisirt werden kann, wenn die beiden Kohlenwasserstoffe im nascirenden Zustande auf einander einwirken. Destillirt man eine innige Mischung von 2 Th. trockenem essigs. und 1 Th. trockenem benzoës. Natron, so enthält das ölige Destillat neben Benzol, Aceton und Acetobenzon Toluol und dessen höhere Homologen. Berthelot vermuthet, dafs in der Steinkohle ebenfalls Substanzen enthalten sind, welche Grubengas und Benzol liefern, aus denen das Toluol als secundäres Product entsteht.

Chlorderivate des Toluols.

Von den vier der Theorie nach möglichen isomeren Chlorderivaten des Toluols von der Formel $G_7H_5Cl_3$:

Trichlortoluol	Benzotrichlorid	Dichlorbenzylchlorid	Chlorbenzylalchlorid
$G_6H_2Cl_3(GH_3)$	$G_6H_5(GCl_3)$	$G_6H_3Cl_2(GH_2Cl)$	$G_6H_4Cl(GHCl_2)$
Siedep. 235°	214°	241°	234°

waren bisher nur die beiden ersten mit Sicherheit bekannt (3); nach F. Beilstein und A. Kuhlberg (4) lassen sich auch die beiden anderen leicht und willkürlich darstellen. — Das *Trichlortoluol*, $G_6H_2Cl_3 . GH_3$, erhält man leicht durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol, bis 100 Th. des letzteren das Gewicht von 215,5 Th. angenommen haben. Es hat die von Limpricht angegebenen Eigenschaften und zeichnet sich durch grofse Beständigkeit aus; nach Janasch (vgl. S. 412) wird es durch Chromsäure in Trichlordracylsäure, $G_6H_2Cl_3 . G\Theta_2H$, verwandelt. — *Dichlorbenzylchlorid*, $G_6H_3Cl_2 . GH_2Cl$, gewinnt man durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzylchlorid, $G_6H_5 . GH_2Cl$, oder zweckmäfsiger durch

(1) In der S. 600 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1866, 547. — (3) Jahresber. f. 1866, 513. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 317; J. pr. Chem. CIV, 283; Zeitschr. Chem. 1867, 513; Bull. soc. chim. [2] IX, 62; N. Petersb. Acad. Bull. XII, 547.

Chlorderivate des Toluols.

Behandeln von Dichlortoluol, $C_6H_3Cl_2 . CH_3$, mit Chlor in der Siedehitze. Es siedet ohne Zersetzung bei 241° und enthält ein lose gebundenes, durch doppelte Zersetzung leicht austauschbares Chloratom. Erhitzt man es z. B. mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali, so bildet sich Chlorkalium und *essigs. Paradichlorbenzyl*, $C_6H_3Cl_2 . CH_2 . C_2H_3O_2$. — Das *Chlorbenzylalchlorid* (gechlortes Bittermandelölchlorid), $C_6H_4Cl . CHCl_2$, entsteht, wenn man in mit Jod versetztes Benzylalchlorid (Bittermandelölchlorid) Chlor einleitet, oder leichter wenn man auf Chlortoluol, $C_6H_4Cl . CH_3$, in der Siedehitze Chlor einwirken läfst. Es siedet unzersetzt und constant bei 234°, zerfällt mit Wasser bei 170° unter Bildung von *Parachlorbenzoëaldehyd*, $C_6H_4Cl . CHO$, und wird durch Chromsäure zu *Parachlorbenzoësäure*, $C_6H_4Cl . CO_2H$, oxydirt. — Das *Benzotrichlorid*, $C_6H_5 . CCl_3$, erhält man sehr leicht vollkommen rein, wenn man in siedendes Toluol so lange Chlor einleitet, als das Product noch eine Zunahme des Gewichts zeigt. Es siedet constant bei 213 bis 214°, zerfällt mit Wasser bei 150° unter Bildung von Benzoësäure, welche, neben secundär auftretender Chlorbenzoësäure, auch bei der Oxydation mittelst Chromsäure entsteht. — *Nitrobenzotrichlorid*, $C_6H_4(NO_2) . CCl_3$, bildet sich, wie es scheint, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzotrichlorid, zersetzt sich aber mit Wasser sogleich in Nitrobenzoësäure und Salzsäure. — *Nitrobenzylalchlorid* (nitrirtes Bittermandelölchlorid), $C_6H_4(NO_2) . CHCl_2$, bildet sich beim Eintropfen von aus Bittermandelöl bereitetem Benzylalchlorid (Chlorobenzol), $C_6H_5 . CHCl_2$, in rauchende Salpetersäure als schweres, nicht rein zu gewinnendes Oel, welches durch Oxydation mit Chromsäure in Nitrobenzoësäure übergeht. Diese Säure entsteht auch aus dem Nitrobittermandelöl durch Oxydation mittelst Chromsäure. — *Nitrobenzonitril*, $C_6H_4(NO_2) . CN$, hat dieselben Eigenschaften, gleichgültig ob es durch Nitrirung des Benzonitrils oder aus dem Amid der Nitrobenzoësäure durch Erwärmen mit Fünffach-Chlorphosphor dar-

Chlorderivate des Toluols.

gestellt ist. Durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure wird es in Amidobenzoësäure übergeführt.

Aus dem mit überschüssigem Chlor behandelten Toluol setzen sich, nach O. Pieper (1), beim Stehen Krystalle ab, die nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff ziemlich grofse durchsichtige Prismen bilden. Sie schmelzen bei 150°, erstarren erst wieder in weit niederer Temperatur und destilliren wie es scheint unzersetzt. Sie lösen sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff und entsprechen der Formel $Ɵ_7H_6Cl_8$. Durch Wasser oder Weingeist wird diese Verbindung selbst bei 16 stündigem Erhitzen auf 200° nur unvollkommen zersetzt; mit weingeistiger Natronlauge zerfällt sie unter Bildung eines braunen Oels und einer krystallisirbaren Säure, die nach ihrem Schmelzpunkt (203°) und ihrem Chlorgehalt Dichlordracylsäure, $Ɵ_7H_4Cl_2Ɵ_2$, zu sein scheint. Das durch Lösen in Aether und durch Destillation gereinigte braune Oel ist dann farblos, siedet bei 280 bis 290° und entspricht der Formel $Ɵ_7H_4Cl_4$. Es ist verschieden von den bisher beschriebenen gleich zusammengesetzten Körpern.

Bromtoluol und Brombenzyl.

A. Kekulé (2) hat durch Vergleichung der Eigenschaften des Bromtoluols und des Brombenzyls nachgewiesen, dafs beide Körper nur isomer und nicht identisch sind. Das durch directe Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzylalkohol erhaltene *Brombenzyl* ist eine farblose, an der Luft etwas rauchende Flüssigkeit, von Anfangs aromatischem, an Kresse und Senföl erinnerndem, die Augen heftig zu Thränen reizendem Geruch. Es siedet bei 197 bis 199°,5 (corr. bei 201,5 bis 202°,5) und hat das spec. Gew. 1,4380 bei 22°. Es zersetzt sich schon in der Kälte in alkoholischer Lösung mit essigs. Silber, Natriumalkoho-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 304; Zeitschr. Chem. 1867, 408; J. pr. Chem. CII, 188; Bull. soc. chim. [2] IX, 229. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 188.

Bromtoluol und Brombenzyl.

lat, essigs. Kali, Cyankalium, Schwefelkalium u. s. w. und erstarrt mit weingeistigem Ammoniak nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse von Tribenzylamin. — Das *Bromtoluol* ist eine schwach aromatisch, dem Toluol etwas ähnlich riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe zwar etwas, aber sehr unbedeutend zu Thränen reizen. Es siedet bei 182,5 bis 183° (corr. bei 185 bis 185°,5) und hat das spec. Gew. 1,4109 bei 22° (bezogen auf Wasser von 0°). Es ist sehr beständig und läfst sich in alkoholischer Lösung mit Ammoniak, Natriumalkoholat, essigs. Silber oder Cyankalium auf 100 bis 120° erhitzen, ohne dafs Zersetzung eintritt.

F. Beilstein (1) beobachtete, dafs sich bei der Einwirkung des Broms für sich auf siedendes Toluol stets Brombenzyl bildet, welchem mehr oder weniger Bromtoluol beigemengt ist. Läfst man dagegen das Brom bei Gegenwart von Jod auf Toluol einwirken, so entsteht, selbst in der Siedehitze, nur Bromtoluol, das in dieser Weise leicht rein erhalten werden kann. Ein Gehalt an Brombenzyl verräth sich in dem Bromtoluol durch den zu Thränen reizenden Geruch, der sich bei der Rectification entwickelt.

S. Cannizzaro (2) fand, dafs das durch Einwirkung von Brom auf Toluol bei niedriger Temperatur entstehende Product aus einem Gemenge von Bromtoluol (Bromkresyl) und Brombenzyl besteht. Versetzt man durch fractionirte Destillation gereinigtes, zwischen 110 bis 114° siedendes Toluol bei guter Abkühlung tropfenweise mit Brom und unterwirft dann das mittelst Wasser und kohlens. Natron gewaschene und über Chlorcalcium entwässerte

(1) Petersb. Acad. Bull. XI, 301; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 369; J. pr. Chem. CI, 167 (auch CII, 480); Zeitschr. Chem. 1867, 281; Chem. Centr. 1867, 862; Bull. soc. chim. [2] VIII, 205. — (2) Aus dem Giornale di scienze naturali ed economiche (Palermo 1866), II, 61 in Ann. Ch. Pharm. CXLI, 198; Chem. Centr. 1867, 639; Ann. ch. phys. [4] X, 503; Bull. soc. chim. [2] VIII, 45.

Bromtoluol und Brombenzyl.

bromhaltige Product der Destillation, so erhält man einen bei 180 bis 190° siedenden Antheil A und einen anderen bei 196 bis 200° übergehenden B. Das Destillat A verhält sich im Wesentlichen wie Bromtoluol (Bromkresyl), sofern es in Berührung mit Ammoniak unverändert bleibt; der oberhalb 190° siedende Antheil setzt sich dagegen mit weingeistigem Ammoniak leicht in Tribenzylamin um und enthält demnach vorwiegend Brombenzyl.

R. Fittig (1) theilt, mit Bezug auf die vorstehenden Angaben von Cannizzaro, das Verfahren mit, nach welchem sich reines, von Brombenzyl freies Bromtoluol leicht darstellen läfst. Das reine Toluol wird in einer in kaltem Wasser stehenden Retorte nach und nach und in sehr kleinen Portionen mit dem durch eine Trichterröhre einfliefsenden und etwas weniger als die theoretische Menge betragenden Brom vermischt. Nach etwa 12 stündigem Stehen wäscht man mit Natronlauge und Wasser, trocknet über Chlorcalcium und destillirt unter Auffangung des bei 178 bis 181° übergehenden Antheils. Von einem Gehalt an Bromwasserstoffsäure befreit man das so gewonnene Bromtoluol, indem man unter starkem Schütteln mittelst des Gebläses einen Luftstrom darüber leitet; durch nochmalige Destillation erhält man dann ein farbloses, zwischen 179 bis 180° siedendes Product, dessen Dämpfe die Augen durchaus nicht angreifen und welches in einer Kältemischung sofort erstarrt. — Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom bildet sich in der Kälte selbst bei mehrtägigem Stehen nur wenig (nach mehreren Wochen etwas mehr) *Dibromtoluol*, $\mathrm{C_6H_3Br_2, CH_3}$, welches sich aus dem höher siedenden Antheil in Krystallen abscheidet. Es krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 107 bis 108° schmelzen, bei etwa 245° ohne Zersetzung sieden und sich leicht in heifsem, weniger in kaltem Alkohol lösen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 39; Zeitschr. Chem. 1867, 337.

Durch alkoholische Kalilauge so wie durch eine Mischung von zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Jodtoluol.

Monojodtoluol wird nach W. Körner (1) durch Zersetzung des schwefels. Diazotoluols mittelst Jodwasserstoff, Waschen des Productes mit Kalilauge und Wasser und schliefsliche Destillation in glänzenden Blättchen vom Ansehen des Naphtalins und Pfeffermünzgeruch erhalten. Es schmilzt bei 35° und siedet unzersetzt bei 211°,5, sublimirt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Oxydation mittelst Chromsäure geht es in eine neue Modification der Jodbenzoësäure, die *Parajodbenzoësäure*, über. Zur Darstellung derselben erhitzt man 15 Th. Jodtoluol, 36 Th. zweifach-chroms. Kali, 800 Th. Schwefelsäure, 900 Th. Wasser in einem mit umgekehrtem Kühler verbundenen Kolben, destillirt zuletzt das nicht angegriffene Jodtoluol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und wascht die ausgeschiedene Säure auf einem Filter mit Wasser ab. Zur Reinigung wird sie in das Natronsalz verwandelt, nach öfterem Umkrystallisiren desselben durch Salpetersäure wieder abgeschieden und schliefslich aus Alkohol krystallisirt. Sie bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 250° noch nicht schmelzen, bei 230° aber schon zu sublimiren beginnen und in kochendem Wasser fast unlöslich, in kochendem Alkohol aber ziemlich löslich sind. Das Natronsalz krystallisirt in langen Nadeln. Durch schmelzendes Kalihydrat scheint die Parajodbenzoësäure in Paraoxybenzoësäure verwandelt zu werden.

Nitrotoluol.

A. Kekulé (2) hat gezeigt, dafs das feste, schon von Jaworsky (3) erhaltene Nitrotoluol nichts Anderes als die reine Verbindung, $\mathrm{C_7H_7(NO_2)}$, und dafs dem flüssigen Nitrotoluol auch Nitrobenzol beigemengt ist oder dafs

(1) Bull. de l'académie royale de Belgique [2] XXIV, 157. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 225; vorläufige Anzeige Bull. soc. chim. [2] VII, 105. — (3) Jahresber. f. 1865, 542.

es sich wenigstens wie ein Gemisch beider Körper verhält. Unterwirft man das flüssige (aus dem Toluol des Steinkohlentheeröls bereitete) Nitrotoluol der fractionirten Destillation, so geht der gröfsere Theil bei 220 bis 225° über und nur der oberhalb 233° siedende Antheil liefert Krystalle von reinem Nitrotoluol. Dieses siedet bei 237°, krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit, und bildet namentlich beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung grofse und wohl ausgebildete Krystalle. Es geht durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure leicht in Dinitrotoluol über, liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure sogleich reines, krystallinisch erstarrendes Toluidin, so wie durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure reine Paranitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure). — Auch P. Alexeyeff (1) überzeugte sich, dafs das reine Nitrotoluol fest und krystallisirbar ist.

Diäthyltoluol.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorobenzol (Bittermandelölchlorid) bildet sich nach E. Lippmann und W. Louguinine (2) ein als *Diäthyltoluol* (zweifachäthylirtes Toluol) bezeichneter Kohlenwasserstoff, entsprechend der Gleichung :

Chlorobenzol, Zinkäthyl, Diäthyltoluol

$$\Theta_6H_5 \,.\, \Theta\begin{cases}Cl\\ Cl\\ H\end{cases} + Zn\begin{cases}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{cases} = \Theta_6H_5 \,.\, \Theta\begin{cases}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{cases} + ZnCl_2.$$

Da beide Körper unmittelbar zu heftig auf einander einwirken, so ist es erforderlich, dieselben vorher mit dem vier- bis fünffachen Gewicht Benzol zu verdünnen und die gut abgekühlte Lösung des Chlorobenzols nach und nach mit der Lösung des Zinkäthyls im Ueberschufs zu vermischen. Nach Beendigung der Reaction wird das von Benzol durchtränkte weifse feste Product mit Salzsäure behandelt und von der abgeschiedenen, durch Chlorcalcium entwässerten

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 376. — (2) Compt. rend. LXV, 349; Bull. soc. chim. [2] VIII, 426; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 106; Zeitschr. Chem. 1867, 674; Chem. Centr. 1868, 191; J. pr. Chem. CIV, 224.

öligen Schicht das Benzol im Wasserbad abdestillirt. Der rückständige Kohlenwasserstoff liefert nach wiederholtem mehrtägigem Erhitzen mit Natrium auf 200° und schliefsliche Rectification in dem zwischen 175 und 180° siedenden Antheil das reine Diäthyltoluol, $C_{11}H_{16}$, als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,8751 bei 0°, dem Siedep. 178° und der Dampfdichte 5,1245 (gef. 5,1107). Der Siedepunkt von Fittig's Amylphenyl (Amylbenzol) liegt bei 193°, also um 15° höher als der des Diäthylphenols, woraus sich ergiebt, dafs beide Körper isomer und nicht identisch sind.

Amyltoluol.

Amyltoluol (Amyltoluyl), $C_{12}H_{18} = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$, erhält man nach C. Bigot und R. Fittig (1) in der früher für Amylbenzol (2) angegebenen Weise, nur mit der Abänderung, dafs man das abgewogene Natrium zunächst in den als Verdünnungsmittel dienenden Aether bringt und erst nach längerer Zeit, wenn sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, das gut entwässerte Gemisch von Bromtoluol und Bromamyl zufügt. Das Amyltoluol ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem, dem des Aethylbenzols ähnlichen Geruch. Es hat das spec. Gew. 0,8643 bei 9°, den Siedepunkt 213° und wird bei —20° nicht fest. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in der Kälte in *Dinitroamyltoluol*, $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$, ein dickflüssiges, gelbes, durchsichtiges Liquidum, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und nicht ohne Zersetzung destillirbar. Eine feste Trinitroverbindung liefs sich nicht darstellen. — *Tribromamyltoluol*, $C_{12}H_{15}Br_3$, bildet sich beim Erhitzen von Amyltoluol mit 4 Mol. Brom auf 100° als dickflüssige, fadenziehende Masse, die bei 60° dünnflüssig wird und in höherer Temperatur sich zersetzt. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Amyltoluol unter

(1) In der S. 611 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1864, 520.

Bildung von *Amyltoluolschwefelsäure*, $C_{12}H_{18}SO_3$, deren Barytsalz sich sehr leicht in Wasser oder Alkohol löst und nicht krystallisirt; das Kalisalz, $C_{12}H_{17}KSO_3$, ist ebenfalls leicht löslich und nicht in deutlichen Krystallen zu erhalten. — Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Amyltoluol, wie das Methyl- oder Aethyltoluol, Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$, und viel Essigsäure :

Amyltoluol — Terephtalsäure — Essigsäure

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right. + 10O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CHO_2\\CHO_2\end{matrix}\right. + 2C_2H_4O_2 + 2H_2O.$$

Derivate des Benzylalkohols.

Beilstein und Kuhlberg (1) haben Mittheilungen über einige substituirte Alkohole und Aldehyde und davon sich ableitende Verbindungen der Benzylgruppe gemacht. — *Essigs. Paranitrobenzyl*, $C_6H_4(NO_2) . CH_2 . C_2H_3O_2$, entsteht durch Eintropfen von reinem essigs. Benzyl (wie es leicht durch Behandeln von Chlorbenzyl mit essigs. Kali erhalten wird) in abgekühlte rauchende Salpetersäure. Es bildet, durch Wasser abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisirt, lange blafsgelbe, am Licht sich färbende Nadeln, die bei 78° schmelzen und sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Weingeist lösen. — *Oxals. Benzyl*, $(C_7H_7)_2C_2O_4$, erhält man durch gelindes Erwärmen von trockenem oxals. Silber mit der äquivalenten Menge Chlorbenzyl, Auskochen des erstarrten Products mit Weingeist und Reinigen der durch Schmelzen entwässerten Krystallmasse durch Destillation und nochmaliges Umkrystallisiren. Es bildet blendend weifse Krystallschuppen, schmilzt bei 80°,5, destillirt nicht ganz unzersetzt, und löst sich nicht in Wasser und kaum in kaltem aber leicht in siedendem Alkohol, in Aether und Benzol. Mit Ammoniak zerfällt es in Benzylalkohol und Oxamid. — *Oxals. Paranitrobenzyl*, $[C_7H_6(NO_2)]_2C_2O_4$, entsteht beim Lösen von oxals. Benzyl in höchst concen-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 339; Zeitschr. Chem. 1867, 467; J. pr. Chem. CV, 168; Chem. Centr. 1868, 1045; Bull. soc. chim. [2] IX, 490; N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 130.

Derivate des Benzylalkohols.

trirter Salpetersäure und zersetzt sich mit Ammoniak unter Bildung des nachfolgenden Alkohols. — *Paranitrobenzylalkohol*, $G_6H_4(NO_2) . GH_2 . HO$, bildet sich neben Acetamid beim Erhitzen von essigs. Paranitrobenzyl mit wässerigem Ammoniak auf 100° bis zum Verschwinden der Oelschicht und wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein erhalten. Farblose, am Licht sich färbende feine Nadeln, die bei 93° schmelzen, sich leicht in heifsem oder ammoniakhaltigem Wasser lösen. Er entspricht nicht der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure, sondern der Paranitrobenzoësäure und geht durch Oxydation in diese letztere über. — *Parachlorbenzylalkohol*, $G_6H_4Cl . GH_2 . HO$, erhält man durch Erhitzen von essigs. Parachlorbenzyl mit Ammoniak auf 160° und Umkrystallisiren des Products aus Wasser. Er krystallisirt in oft mehrere Zoll langen Spiefsen, schmilzt bei 66°, siedet ohne Zersetzung, löst sich kaum in kaltem, auch nur wenig in siedendem Wasser und liefert bei der Oxydation Parachlorbenzoësäure. — *Essigs. Parachlorbenzyl*, $G_6H_4Cl . GH_2 . G_2H_3O_2$, entsteht nach E. Neuhof (1) durch anhaltendes Kochen von Chlorbenzylchlorid mit einer Lösung von essigs. Kali in absolutem Alkohol und Rectificiren des durch Wasser abgeschiedenen Oels. Farblose, bei 240° siedende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Es liefert durch Erhitzen mit Ammoniak den oben beschriebenen Parachlorbenzylalkohol.—*Parachlorbenzyläthyläther*, G_7H_6Cl, G_2H_5O, ist die schon von Naquet (2) durch Zersetzung von Chlorbenzylchlorid (Dichlortoluol) mit alkoholischer Kalilösung erhaltene Verbindung und bildet sich auch durch Kochen von essigs. Parachlorbenzyl mit alkoholischer Kalilauge als schwere, angenehm süfslich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von dem Siedepunkt 215 bis 220°. — *Parachlorbenzylsulfhydrat*, $G_6H_4Cl, GH_2 . HS$, ist die

(1) In der vorstehenden Abhandlung von Beilstein und Kuhlberg. — Vgl. auch Jahresber. f. 1866, 597. — (2) Jahresber. f. 1862, 420; f. 1863, 563.

Derivate des Benzylalkohols.

ihrer Bildung nach schon früher (1) erwähnte krystallisirbare und bei 84 bis 85° schmelzende Verbindung. — *Parachloralphatoluylsäure*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht beim mehrstündigen Erhitzen von Chlorbenzylchlorid mit Cyankalium und Alkohol auf 120 bis 130°, Kochen des mit Wasser ausgeschiedenen Oels mit Kalilauge und Umkrystallisiren der mit Salzsäure ausgefällten Säure aus Wasser (2). Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt aus ersterem in feinen, bei 60° schmelzenden Nadeln und wird aus den sämmtlich sehr leicht löslichen Salzen durch Säuren als bald erstarrendes Oel gefällt. Analysirt wurden das Kalksalz, $2\,C_8H_6ClCaO_2 + H_2O$, und das Silbersalz, $C_8H_6ClAgO_2$. — *Parachloralphatoluylsäureamid*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2CO \cdot NH_2$, wurde als intermediäres Product bei der obigen Darstellung der Säure erhalten, krystallisirt aus Alkohol in großen Tafeln, schmilzt bei 175°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heißem, fast nicht in kaltem Wasser. — *Essigs. Paradichlorbenzyl*, $C_9H_8Cl_2O_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_3O_2$, erhält man durch Kochen des Dichlorbenzylchlorids, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$, mit einer Lösung von essigs. Kali in Alkohol als aromatisch riechende, constant bei 259° siedende Flüssigkeit. — *Paradichlorbenzylalkohol*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2 \cdot HO$, bildet sich beim Erhitzen des vorstehenden Aethers mit Ammoniak auf 180°, Destillation des ölartigen Products und Umkrystallisiren des krystallinisch erstarrenden Antheils aus Wasser in seideglänzenden, bei 77° schmelzenden Nadeln, deren heiß gesättigte wässerige Lösung sich unter Ausscheidung von erstarrenden Oeltropfen milchig trübt, während die überstehende Flüssigkeit sich mit einem Haufwerk feiner Krystallnadeln anfüllt. — *Paradinitrobenzylalkohol*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot HO$, wird aus der Lösung des einfach nitrirten Parabenzylalkohols in rauchender Salpetersäure durch Wasser

(1) Jahresber. f. 1866, 591, 597. — (2) Ebendas. 598.

Derivate des Benzylalkohols.

gefällt und krystallisirt in bei 71° schmelzenden Nadeln. — *Parachlorbenzoëaldehyd*, $C_6H_4Cl . COH$, entsteht, analog wie das Bittermandelöl aus Chlorbenzyl (1), durch längeres Kochen von Chlorbenzylchlorid, $C_6H_4Cl . CH_2Cl$, mit salpeters. Blei und Wasser, leichter noch durch Erhitzen des Chlorbenzylalchlorids, $C_6H_4Cl . CHCl_2$, mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Aus der krystallinischen Verbindung mit zweifach-schwefligs. Natron abgeschieden ist es ein flüssiges, wie es scheint ohne Zersetzung siedendes Oel, das in der Kälte ähnlich wie Bittermandelöl riecht, erwärmt aber die Augen zum Thränen reizt. Leitet man in die alkoholische Lösung dieses Körpers trockenes Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich *Parachlorbenzoësulfaldehyd*, $C_6H_4Cl . CSH$, als blafs rosenrother flockiger Niederschlag ab, der sich nicht in Alkohol, aber leicht in Benzol löst und dann beim Verdunsten als durchsichtiger Firnifs zurückbleibt.

Eine Lösung von Nitrobenzoylwasserstoff in alkoholischer Kalilauge erhitzt sich, nach E. Grimaux (2), von selbst und erstarrt dann zu einer körnigen oder gallertartigen Masse von nitrobenzoës. Kali. Auf Zusatz von Wasser löst sich dieses letztere wieder auf, indem sich ein dickflüssiges gefärbtes Oel abscheidet, welches wahrscheinlich aus *Nitrobenzylalkohol*, $C_7H_7(NO_2)O$, besteht :

Nitrobenzoylwasserstoff — Nitrobenzoës. Kali — Nitrobenzylalkohol

$$2 [C_7H_5(NO_2)O] + KHO = C_7H_4(NO_2)KO_2 + C_7H_7(NO_2)O.$$

Das nicht krystallisirbare Oel zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, geht aber unter dem Druck von 3 Millim. bei 178 bis 180° mit bernsteingelber Farbe über und verwandelt sich mit Fünffach-Chlorphosphor in ein gelbes, chlorhaltiges, nicht flüchtiges Liquidum. — Das von Beilstein (3) beschriebene Nitrochlorbenzyl,

(1) Jahresber. f. 1866, 596. — (2) Compt. rend. LXV, 211; Bull. soc. chim. [2] VIII, 433; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 46; Zeitschr. Chem. 1867, 562; J. pr. Chem. CIII, 381; Chem. Centr. 1868, 236. — (3) Jahresber. f. 1865, 590.

$C_6H_4(NO_2)(CH_2Cl)$, von Grimaux als Nitrodracethylchlorür bezeichnet, krystallisirt in feinen weifsen Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen, löst sich leicht in siedendem Alkohol und Aether, schmilzt bei 70°, bleibt bei 60° noch flüssig und erstarrt dann rasch bei der Berührung unter Erhöhung der Temperatur auf 69°. Es riecht im geschmolzenen Zustande angenehm aromatisch, erstarrt dann zu strahligen Nadeln und wirkt brennend auf empfindliche Hautstellen. Mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali erwärmt zerfällt es in Chlorkalium und in *essigs. Nitrodracethyl*, $C_6H_4(NO_2)CH_2(C_2H_3O_2)$. Dieses löst sich wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in dünnen glänzenden Blättern von dem Schmelzpunkt 85°. — Durch Behandlung von essigs. Benzyl mit rauchender Salpetersäure entsteht ein dickes Oel, aus dem sich ein fester weifser Körper abscheiden läfst.

Toluylen (Stilben) und Derivate.

Nach C. G. Williams (1) bildet sich das Toluylen (Stilben) neben anderen Producten bei der Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl :

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{2\,C_7H_6O} + 4\,Na = \underset{\text{Toluylen}}{C_{14}H_{12}} + 2\,Na_2O.$$

Man behandelt Bittermandelöl wiederholt mit Natrium in hoher Temperatur und unterwirft schliefslich das Product der fractionirten Destillation. Der bei etwa 265° übergehende Antheil besteht fast ganz aus Toluylen, $C_{14}H_{12}$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 113 bis 116°, nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° aber bei 120° schmilzt (2). Die Dampfdichte fand Williams = 6,024 (berechn. 6,228).

H. Limpricht und H. Schwanert (3) haben verschiedene Derivate des Toluylens, $C_{14}H_{12}$, untersucht. Man

(1) Chem. News XV, 244; Zeitschr. Chem. 1867, 482; Bull. soc. chim. [2] VIII, 341. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 588. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 330; Zeitschr. Chem. 1867, 684; J. pr. Chem. CV, 52; Chem. Centr. 1868, 897; Bull. soc. chim. [2] IX, 329.

Toluylen (Stilben) und Derivate.

stellt diesen Kohlenwasserstoff am zweckmäßsigsten nach dem Verfahren von Märcker (1) durch trockene Destillation von Benzylsulfür oder Benzyldisulfür dar. Der zwischen 175 und 210° siedende Antheil des Products der Einwirkung von trockenem Chlor auf nahe zum Sieden erhitztes Toluol wird in eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium eingetragen und die nach dem Abdestilliren des Weingeists auf Zusatz von Wasser sich abscheidenden Schwefelverbindungen in kleinen Retorten über Kohlenfeuer erhitzt, so lange noch bei nicht zu starker Hitze flüchtige Producte übergehen. Das nach einiger Zeit erstarrende, durch Abpressen von öligen Substanzen befreite Destillat liefert durch nochmalige Destillation und Lösen in heifsem Weingeist reines Toluylen. — Erhitzt man das Toluylen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure 8 Stunden lang auf 140 bis 150°, so bildet sich durch Addition von Wasserstoff *Dibenzyl*, $\text{Є}_{14}H_{14}$, welches durch Waschen des Products mit Natronlauge und Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol in bei 48 bis 50° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Bei gleicher Behandlung mit Bromwasserstoffsäure erleidet das Toluylen keine Veränderung. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Toluylen unter Bildung einer nicht krystallisirenden Sulfosäure, deren Barytsalz, $\text{Є}_{14}H_{14}Ba_2S_2\Theta_8$, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als gelblicher amorpher Niederschlag gefällt wird. — *Bromtoluylen* (Toluylenbromür), $\text{Є}_{14}H_{12}Br_2$ (2); scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von Toluylen in Aether oder Schwefelkohlenstoff fast vollständig ab, während andere durch Substitution gebildete Producte (z. B. die Verbindung $\text{Є}_{14}H_{11}Br$) gelöst bleiben. Nach dem Waschen mit Aether und Auskochen mit starkem Alkohol besteht das Bromtoluylen aus kleinen seideglänzenden Nadeln, die

(1) Jahresber. f. 1865, 546. — (2) Es ist diefs die Verbindung, für welche Märcker (Jahresber. f. 1866, 600) die Formel Є_7H_6Br oder $\text{Є}_{14}H_{10}Br_2$ aufstellte.

Toluylen (Stilben) und Derivate.

sich nur wenig in siedendem absolutem Alkohol, etwas mehr in Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heissem Xylol lösen, bei 230 bis 235° schmelzen und in höherer Temperatur unter Zersetzung in Brom, Bromwasserstoff, Toluylen und Monobromtoluylen destilliren. Mit weingeistigem Kali einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt zerfällt es in Monobromtoluylen, welches letztere theilweise, bei 10- bis 12stündigem Erhitzen auf 130° vollständig, in *Tolan*, $C_{14}H_{10}$, übergeht:

$$\underset{\text{Bromtoluylen}}{C_{14}H_{12}Br_2} + KHO = \underset{\text{Monobromtoluylen}}{C_{14}H_{11}Br} + KBr + H_2O.$$

$$\underset{\text{Monobromtoluylen}}{C_{14}H_{11}Br} + KHO = \underset{\text{Tolan}}{C_{14}H_{10}} + KBr + H_2O.$$

Bei 8stündigem Erhitzen des Bromtoluylens mit Ammoniak auf 150° oder bei 12stündigem Erhitzen mit Anilin auf 130° entsteht wieder Toluylen; mit Wasser auf 150° erhitzt bildet sich neben Bromwasserstoff und Toluylen ein in vierseitigen Nadeln krystallisirender, bei 95° schmelzender und unzersetzt flüchtiger Körper, $C_{14}H_{10}O_2$, der wahrscheinlich Benzil ist. Mit trockenem Silberoxyd und Xylol auf 140° oder mit Weingeist auf 150° erhitzt liefert das Bromtoluylen neben Toluylen einen ölartigen, nach der Formel $C_{28}H_{24}O_3$ zusammengesetzten Körper. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Bromtoluylen entsteht Dibenzyl, durch Behandlung mit Weingeist und Natriumamalgam Toluylen und Dibenzyl. — *Monobromtoluylen* (gebromtes Toluylen), $C_{14}H_{11}Br$, ist ein hellgelb gefärbtes, in Weingeist und Aether lösliches öliges Liquidum, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt. — *Monobromtoluylenbromür* (gebromtes Bromtoluylen), $C_{14}H_{11}Br_3$, bildet sich beim Vermischen der ätherischen Lösung des Monobromtoluylens mit Brom und krystallisirt in weissen Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist und in Aether lösen, bei 100° schmelzen und bei der Destillation in Brom, Bromwasserstoff, Tolan und Bromtolan zerfallen:

$$\underset{\text{Monobromtoluylenbromür}}{C_{14}H_{11}Br_3} = \underset{\text{Bromtolan}}{C_{14}H_{10}Br_2} + HBr.$$

Toluylen (Stilben) und Derivate.

$$\Theta_{14}H_{11}Br_3 = \underset{\text{Tolan}}{\Theta_{14}H_{10}} + HBr + Br_2.$$

Die weingeistige Lösung des Monobromtoluylenbromürs giebt mit Silberlösung sogleich Bromsilber; beim Erhitzen mit weingeistiger Natronlauge entsteht Tolan und mit Wasser bei 140⁰ Bromtolan. — *Essigsaures Toluylen*, $\Theta_{14}H_{12}(\Theta_2H_3\Theta)_2\Theta_2$, bildet sich bei vierstündigem Erhitzen von 1 Mol. Bromtoluylen und 2 Mol. essigs. Silber mit Eisessig auf 130⁰ als durch Wasser ausfällbares, krystallinisch erstarrendes Oel. Aus mit wenig Weingeist vermischtem Xylol krystallisirt es in warzigen Krusten, die bei 120⁰ schmelzen. — *Oxals. Toluylen* entsteht als harzige, nicht krystallisirende Masse beim Erhitzen von in Xylol gelöstem Bromtoluylen mit oxals. Silber. — *Toluylenalkohol*, $\Theta_{14}H_{14}\Theta_2$, erhält man durch Behandlung von essigs. Toluylen mit weingeistigem Kali oder von oxals. Toluylen mit weingeistigem Ammoniak. Schiefst aus Alkohol oder Aether beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich grofsen soliden Krystallen an, die bei 112⁰ erweichen und bei 122⁰ vollständig schmelzen. Dieser durch Einwirkung von Salpetersäure in Benzoïn, $\Theta_{14}H_{12}\Theta_2$, übergehende Toluenylalkohol ist identisch mit Zinin's (1) Hydrobenzoïn, so wie mit dem von Church (2) und Claus (3) aus Bittermandelöl, von Hermann (4) aus Benzoësäure mittelst Natriumamalgam erhaltenen Körper. — *Toluylenäther*, $\Theta_{14}H_{12}\Theta$, bildete sich einmal beim Erhitzen von essigs. Toluylen mit weingeistigem Kali auf 120⁰ und krystallisirte aus Weingeist in grofsen, sehr flachen, häufig concentrisch vereinigten Nadeln, die bei 58⁰ schmolzen. Ist wahrscheinlich identisch mit dem Desoxybenzoïn (5). — Das schon oben erwähnte, durch Erhitzen von Bromtoluylen mit weingeistigem Kali oder auch durch Destillation des gebromten Bromtoluylens

(1) Jahresber. f. 1862, 265; f. 1866, 354. — (2) Jahresber. f. 1863, 337. — (3) Jahresber. f. 1866, 353. — (4) Jahresber. f. 1864, 346. — (5) Jahresber. f. 1861, 406; f. 1862, 264.

Toluylen (Stilben) und Derivate.

entstehende und durch Wasser ausgeschiedene Tolan, $C_{14}H_{10}$, ist in Aether oder heifsem Weingeist sehr leicht löslich, krystallisirt aus Aether in grofsen durchsichtigen Krystallen, aus Weingeist in langen Säulen oder in Blättchen, schmilzt bei 60° und destillirt in höherer Temperatur unzersetzt. — *Bromtolan*, $C_{14}H_{10}Br_2$, fällt beim Vermischen der ätherischen Lösung des Tolans mit Brom nieder und bildet sich auch aus dem gebromten Bromtoluylen durch Destillation oder Erhitzen mit Wasser auf 140°. Es krystallisirt aus heifsem Weingeist in flachen kleinen Nadeln oder perlmutterglänzenden Schuppen, löst sich schwer in Weingeist wie in Aether, schmilzt bei 200 bis 205° und zerfällt bei der Destillation theilweise in Brom, Bromwasserstoff, bei 85° schmelzende Nadeln und ein nicht krystallisirendes Oel. Mit weingeistigem Kali auf 120° erhitzt, zerfällt es nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Bromtolan}}{C_{14}H_{10}Br_2} + 2KHO + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Tolan}}{C_{14}H_{10}} + \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + 2KBr + 2H_2O.$$

Thionessal.

Nach einer Untersuchung von M. Fleischer (1) hat das bei der Destillation von Schwefelbenzen, Benzylsulfür, Benzyldisulfür und Sulfobenzol entstehende *Thionessal* die Formel $C_{28}H_{20}S$. Bei der Destillation der genannten Schwefelverbindungen bildet sich kein Schwefelkohlenstoff, sondern nur Körper, deren Kohlenstoffatome durch 7 theilbar sind, nämlich : Toluol, C_7H_8, Benzylsulfhydrat, C_7H_8S, Toluylen (Stilben), $C_{14}H_{12}$, Tolallylsulfür, $C_{14}H_{10}S$ und Thionessal, $C_{28}H_{20}S$. Destillirt man Benzylsulfür, so gehen zuerst Toluol und Benzylsulfhydrat über, dann folgt das zum Theil im Retorteninhalt erstarrende Toluylen und erst in sehr hoher Temperatur das Tolallylsulfür und Thionessal. Am besten verfährt man zur Gewinnung der letzteren so, dafs man, wenn bei der Hitze eines einfachen Brenners

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 192; vorläuf. Anz. Zeitschr. Chem. 1867, 376; J. pr. Chem. CIV, 46; Chem. Centr. 1868, 667; Bull. soc. chim. [2] IX, 238.

Thionessal.

nichts mehr überdestillirt, die Retorten nach dem Erkalten zerschlägt und den erstarrten Rückstand in kleineren Retorten mittelst eines dreifachen Brenners erhitzt. Das Destillat wird durch Behandlung mit viel Aether von einem gelben Oel und Tolallylsulfür befreit und der ungelöste Theil aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das Thionessal krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln, welche bei 180° schmelzen; es wird weder durch schmelzendes Kalihydrat noch durch Erhitzen mit Natrium verändert. *Tribromthionessal*, $C_{28}H_{17}Br_3S$, bildet sich beim Vermischen von Brom mit in Wasser vertheiltem Thionessal als gelbliches körniges Pulver, welches, nach dem Waschen mit heifsem Weingeist und Aether, aus hochsiedendem Petroleum in harten mikroscopischen Krystallen anschiefst. Es schmilzt bei 265 bis 270°, wird durch weingeistiges Kali oder Benzol und Natrium in der Siedehitze nicht angegriffen, zersetzt sich aber beim Zusammenschmelzen mit Natrium. Bei weiterer Behandlung mit Brom entsteht daraus *Tetrabromthionessal*, $C_{28}H_{16}Br_4S$, welches in Weingeist, Aether und Steinöl ganz unlöslich ist. Uebergiefst man ein Gemisch von Thionessal, etwas Wasser und chlors. Kali mit concentrirter Salzsäure, so entsteht, neben Schwefelsäure, ein aus Benzol in kurzen Nadeln anschiefsender, bei 214° schmelzender Körper von der Formel $C_{14}H_{10}O$ oder vielleicht $C_{28}H_{20}O_2$. Beim Erhitzen mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 130 bis 140° zerfällt das Thionessal nach der Gleichung $C_{28}H_{20}S + 2 PCl_5 = 4 C_7H_5Cl + PSCl_3 + PCl_3$, unter Bildung einer ölartigen, mit Wasser erstarrenden Masse, welche sich nur schwer in Alkohol, leichter in heifsem Aether oder Benzol löst und daraus in strahlig vereinigten, bei 130 bis 132° schmelzenden Nadeln anschiefst. Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel C_7H_5Cl oder einem Multiplum derselben. Er wird durch Erhitzen mit Wasser oder weingeistigem Ammoniak auf 180° oder durch Erwärmen mit Benzol und Natrium nicht verändert. Rauchende Salpetersäure wirkt

Thionessal. auf Thionessal energisch ein, indem zuerst amorphes, hellgelbes *Nitrothionessal*, $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$, dann eine schwefelfreie Nitroverbindung, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_8$, und zuletzt Nitrodracylsäure, $C_7H_5(NO_2)O_2$, neben Schwefelsäure entstehen. Aus Tribromthionessal erhält man durch Behandlung mit Salpetersäure ein in heifsem Alkohol schwer lösliches gelbes Pulver, $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_6$, und eine in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche, bei 180° schmelzende Säure, $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4$, deren Barytsalz, $C_{28}H_{13}Ba_4Br_3(NO_2)_4O_4 + 8H_2O$, in gelblichen Warzen krystallisirt. In kalter rauchender oder erwärmter englischer Schwefelsäure löst sich das Thionessal unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung einer zerfliefslichen, aus Alkohol in Blättchen oder büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirenden Säure, $C_7H_6SO_4$, deren Barytsalz, $C_7H_5BaSO_4 + 2H_2O$, in harten Krusten, das Zinksalz, $C_7H_5ZnSO_4$, in zerfliefslichen Nadeln oder Blättchen krystallisirt. Leitet man den Dampf von Thionessal über glühenden Natronkalk, so sammelt sich in der Vorlage ein gelbes Pulver, welches der Analyse nach aus Tolallylsulfür besteht.

Toluolschweflige Säure. R. Otto und O. v. Gruber (1) theilen im Anschlufs an Ihre früheren Untersuchungen (2) weitere Beobachtungen über toluolschweflige Säure mit. Eine Mischung von gleichen Aeq. toluolschwefligs. Natron und Fünffach-Chlorphosphor bildet unter heftiger Einwirkung eine flüssige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche bei der Behandlung mit Wasser (neben einer geringen Menge eines ölartigen Nebenproducts) durch Umkrystallisiren aus Aether zu reinigendes Sulfotoluolchlorür (Schmelzp. 69 bis 70°) hinterläfst. Natriumamalgam wirkt in alkalischer Lösung nicht auf toluolschweflige Säure ein; mit Wasser auf 120

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 10; im Ausz. J. pr. Chem. CIV, 100; Chem. Centr. 1868, 673; Bull. soc. chim. [2] X, 142; Ann. ch. phys. [4] XII, 479; vorläufige Anzeige Zeitschr. Chem. 1867, 600. — (2) Jahresber. f. 1866, 600.

Toluolschweflige Säure.

bis 130° erhitzt zerfällt sie in das schon von **Märcker** (1) beschriebene Oxybenzyldisulfür und in Sulfotoluolsäure :

Toluolschweflige Säure		Oxybenzyldisulfür		Sulfotoluolsäure		
$3\,C_7H_8SO_2$	=	$C_{14}H_{14}S_2O_2$	+	$C_7H_8SO_3$	+	H_2O.

Monobromoxybenzyldisulfür, $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$, entsteht beim Vermischen von Brom mit Oxybenzyldisulfür bei Gegenwart von Wasser und schiefst aus heifsem Benzol in kleinen rhombischen Krystallen an. Es schmilzt bei 89 bis 90° und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Aether, Benzol und (unter Zersetzung) auch in Alkohol. Die Lösung in erwärmter Kalilauge enthält Bromkalium und wahrscheinlich toluolschweflige Säure; mit concentrirtem wässerigem Ammoniak entsteht Bromammonium und Sulfotoluolamid, $C_7H_9NSO_2$, welches letztere wahrscheinlich ein Product der Oxydation von vorher gebildetem Toluolschwefligsäureamid, C_7H_9NSO, ist. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Oxybenzyldisulfür entsteht ein festes, eigenthümlich riechendes Chlorür, welches durch Kalilauge in Chlorkalium, toluolschwefligs. Kali und in einen aus Alkohol in Blättchen krystallisirenden, wahrscheinlich mit Metabenzyldisulfür identischen Körper zerfällt. Mit Kalihydrat auf 300° erhitzt zerfällt die toluolschweflige Säure in schwefligs. Salz und Toluol :

Toluolschwefligs. Kali				Schwefligs. Kali		Toluol
$C_7H_7KSO_2$	+	KHO	=	SK_2O_3	+	C_7H_8.

Aus der Lösung von toluolschwefliger Säure in rauchender Salpetersäure wird eine mit der Formel $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ als *Diazotrisulfotoluolhydrür* bezeichnete Verbindung gefällt, während Nitrosulfotoluolsäure, $C_7H_7(NO_2)SO_3$, gelöst bleibt. Das nicht in Wasser, wenig in heifsem Alkohol, leicht in Benzol lösliche Diazotrisulfotoluolhydrür krystallisirt aus letzterem in weifsen, harten, bei 190° schmelzenden rhom-

(1) Jahresber. f. 1865, 545.

Toluol-schweflige Säure.

bischen Tafeln. Es entsteht auch bei anhaltender Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wässerige oder alkoholische Lösung von toluolschwefliger Säure; seiner Bildung geht in diesem Fall die einer andern stickstoffhaltigen Verbindung von niedrigerem Schmelzpunkt voraus, welche sich bei guter Abkühlung zuerst krystallinisch abscheidet. Die Bildungsweisen der Azoverbindung entsprechen den Gleichungen :

Toluolschweflige Säure		Diazotrisulfotoluolhydrür	Nitrosulfotoluolsäure

$$5C_7H_8SO_2 + 4NO_2 = C_{21}H_{22}N_2S_3O_6 + 2[C_7H_7(NO_2)SO_3] + 2H_2O.$$

$$4C_7H_8SO_2 + 2N_2O_3 = C_{21}H_{22}N_2S_3O_6 + C_7H_7(NO_2)SO_3 + NHO_2 + H_2O.$$

Nitrosulfotoluolchlorür entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. nitrosulfotoluols. Natron als gelbliches, nicht in Wasser aber leicht in Aether und Alkohol lösliches Oel, welches durch Alkalien unter Bildung von Nitrosulfotoluolsäure zersetzt wird. *Nitrosulfotoluolamid*, $C_7H_8(NO_2)NSO_2$, wird durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf das Chlorür erhalten und krystallisirt in vierseitigen rhombischen Säulen oder langen Nadeln, die bei 128° schmelzen und sich leicht in heifsem Wasser und Alkohol lösen. Läfst man Natriumamalgam auf die Lösung des Nitrosulfotoluolchlorürs in reinem Aether einwirken, so bildet sich *nitrotoluolschwefligsaures Natron*, $2[C_7H_7(NO_2)NaSO_2] + H_2O$. Es ist in Wasser und heifsem Weingeist leicht löslich und krystallisirt in federfahnenförmig gestreiften Nadeln.

Sulfophenylen- und Sulfotoluylenäthylen.

R. Otto (1) hat auch über die bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure und ihrer Homologen auftretenden Nebenproducte Mittheilungen gemacht. Der schon von Kalle (2) bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Sulfobenzolchlorür beobachtete, auch bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure durch Behandlung von Sulfobenzol-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 205; Zeitschr. Chem. 1867, 257; Chem. Centr. 1867, 961; Bull. soc. chim. [2] IX, 494. — (2) Jahresber. f. 1861, 628.

Sulfophenylen- und Sulfotoluylenäthylen.

chlorür mit Natriumamalgam (1) auftretende ölartige Körper ist nach Otto *Sulfophenylenäthylen*, $C_8H_8SO_2 = C_6H_4SO_2, C_2H_4$; das neben toluolschwefliger Säure (2) sich bildende krystallisirbare Product ist *Sulfotoluylenäthylen*, $C_9H_{10}SO_2 = C_7H_6SO_2, C_2H_4$. — Zur Gewinnung des Sulfophenylenäthylens behandelt man das Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf die ätherische Lösung des Sulfobenzolchlorürs nach der Entfernung des Aethers mit Wasser und Salzsäure und löst das abgeschiedene, mit kohlens. Natron gewaschene Oel in Aether, der es beim Verdunsten rein zurückläfst. Es ist ein schwach gelbliches, eigenthümlich unangenehm süfslich riechendes Oel, schwerer als Wasser und darin unlöslich, mischbar in jedem Verhältnifs mit Aether, Alkohol und Benzol. In heifsem Wasser ist es etwas löslich zu einer beim Erkalten milchig werdenden Flüssigkeit. Für sich erhitzt zersetzt es sich in Kohle, schweflige Säure und ein rettigartig riechendes Oel. Es verbindet sich nicht mit zweifach-schwefligs. Alkali und löst sich in erwärmter rauchender Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. Mit Zink und Schwefelsäure zerfällt es in Phenylsulfhydrat und Alkohol :

$$\underset{\text{Sulfophenylenäthylen}}{\left.\begin{matrix}C_6H_4SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}} + 6H = \underset{\text{Phenylsulfhydrat}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + H_2O.$$

Das so erhaltene Phenylsulfhydrat (Siedep. 170 bis 173°) erwies sich als identisch mit dem von Vogt (3) als Benzylsulfhydrat bezeichneten Körper. Mit rauchender Salpetersäure entsteht aus dem Sulfophenylenäthylen Nitrosulfobenzolsäure, mit Spuren von Nitrobenzol und Pikrinsäure. — Das als Nebenproduct der Darstellung der toluolschwefligen Säure entstehende Sulfotoluylenäthylen bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol glänzende, schiefe rhombische Säulen, die sich nicht in

(1) Jahresber. f. 1866, 569. — (2) Ebendas. 601. — (3) Jahresber. f. 1861, 629.

Sulfophenylen- und Sulfotoluylenäthylen.

Wasser, schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, Aether und Benzol lösen. Sie schmelzen bei 75 bis 76° und verhalten sich im Uebrigen analog wie die entsprechende Phenylverbindung. Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entsteht neben Alkohol Metabenzylsulthydrat, G_7H_8S, identisch mit dem aus Sulfotoluolchlorür oder aus toluolschwefliger Säure sich bildenden. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Nitrosulfotoluolsäure, $G_7H_7(N\Theta_2)S\Theta_3$, neben anderen secundären Zersetzungsproducten. Mit Brom bildet das Sulfotoluylenäthylen in ätherischer Lösung die in langen Nadeln krystallisirende, bei 95° schmelzende Verbindung $G_{18}H_{20}Br_2S_2\Theta_4$, welche beim Erwärmen mit absolutem Alkohol in sulfotoluols. Aethyl, $G_7H_7(G_2H_5)S\Theta_3$, übergeht. Dieser Aether erzeugt sich auch, wenn man Brom auf eine alkoholische Lösung von Sulfotoluylenäthylen einwirken läfst. — Behandelt man in reinem Amyläther oder in einem Gemisch von Amyläther und Toluol gelöstes Sulfotoluylenäthylen mit Natriumamalgam, so bildet sich nicht das gesuchte Sulfotoluylenamylen, $G_{12}H_{16}S\Theta_2$, sondern neben Metabenzyldisulfür und einer krystallisirbaren Quecksilberverbindung ein in Nadeln anschiefsender, bei 35 bis 36° schmelzender Körper, $G_{12}H_{16}S_2\Theta_4$, oder eine in vierseitigen Säulen krystallisirende, bei 78 bis 79° schmelzende Verbindung von der Formel $G_{12}H_{16}S_2\Theta_5$.

Methylkresol.

Methylkresoläther, $G_7H_7(GH_3)\Theta$, erhielt W. Körner (1) durch Mischen von reinem Kresol (2) mit gepulvertem Kalihydrat, Erwärmen der Mischung bis zur Lösung, Eintragen derselben mit überschüssigem Jodmethyl und wenig Methylalkohol in einen mit umgekehrtem Kühler verbundenen Kolben, Mäfsigen der sogleich eintretenden heftigen Reaction durch Eintauchen in kaltes Wasser und späteres

(1) Bull. de l'académie royale de Belgique [2] XXIV, 154. — (2) Das Kresol war durch Einwirkung von Wasser auf schwefels. Diazotoluol dargestellt. Es wird so in voluminösen farblosen Krystallen erhalten, die bei 35°,5 schmelzen. Bei 200° siedet es ohne Zersetzung.

Unterstützen durch Erwärmen. Das Product wird mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen, getrocknet und rectificirt. Der Methylkresoläther ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, von aromatischem, an Anisol erinnerndem Geruch, bei 174° ohne Zersetzung siedend. Durch Oxydation liefert er Anissäure. Vgl. S. 444.

Kreosot.

v. Gorup-Besanez (1) hat, im Anschlufs an Seine früheren Studien (2) über Kreosot und insbesondere in der Absicht, die Natur der gechlorten Xylone (3) genauer festzustellen, das rheinische Buchenholztheerkreosot (4) einer Untersuchung unterworfen. Dasselbe ist eine ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0831 bei 17°,5 und, wie das im Handel nicht mehr vorkommende Präparat von Blansko, mit welchem es auch in seinen äufseren Eigenschaften übereinstimmt, in Kalilauge vollständig und in Essigsäure vom spec. Gew. 1,045 nur theilweise löslich. Es beginnt bei 130° zu sieden, destillirt aber zum gröfsten Theil zwischen 199 und 208°, zum kleineren zwischen 208 und 216° unter Hinterlassung eines dunkel gefärbten Rückstandes. Der zwischen 199 und 208° übergehende Antheil hat bei 14° das spec. Gew. 1,077, erstarrt noch nicht bei —11°,3 und zeigt auch nach wiederholter Destillation (bei welcher sich immer ein kleiner Theil zersetzt und ein dunkler Rückstand bleibt) keinen constanten Siedepunkt. An der Luft röthet sich dieses Destillat allmälig, welche Eigenschaft es nur durch Destillation über übermangans. Kali verliert. In Essigsäure (spec. Gew. 1,045), so wie in verdünnter Kalilauge und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ist es

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 129; Chem. Centr. 1868, 449. Das auf Brenzcatechin Bezügliche auch Zeitschr. Chem. 1867, 298; Chem. Centr. 1867, 321; N. Repert. Pharm. XVI, 371; Bull. soc. chim. [2] VIII, 270. — Ueber die gechlorten Abkömmlinge N. Rep. Pharm. XVI, 284. — (2) Jahresber. f. 1851, 527; f. 1853, 542; f. 1855, 652. — (3) Jahresber. f. 1853, 545. — (4) Aus der Fabrik des Vereins für chemische Industrie in Mainz.

Kreosot. vollkommen löslich; die alkalische Lösung färbt sich an der Luft zuerst grünlich, dann braun bis schwarz. Durch Eisenchlorid wird es braun gefällt, in alkoholischer Lösung aber durch eine alkoholische Lösung von Eisenchlorid schön smaragdgrün gefärbt (1). Auch in allen übrigen Eigenschaften, wie in der Zusammensetzung (C 72,14 pC., H 7,16 pC. wurden gefunden) stimmt dieses Destillat mit dem von Völckel (2) untersuchten, mit Kalilauge gereinigten Kreosot vollkommen überein. — Wie das Kreosot von Blansko bildet auch das rheinische mit Kalium zwei krystallinische Verbindungen, von welchen Gorup-Besanez nach dem von Hlasiwetz (3) beschriebenen Verfahren jedoch nur die saure (und zwar durch Auflösen des Kreosots in dem gleichen Volum Aether und Zusatz einer concentrirten alkoholischen Kalilösung) in einem zur weiteren Reinigung geeigneten Zustande und in gröfserer Menge erhielt und näher untersuchte. Nach öfterem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bildet dieses saure Salz atlasglänzende weifse Prismen und sternförmig gruppirte Nadeln, die durch das Trocknen in eine glanzlose Masse übergehen. Es enthält Krystallwasser, welches nicht im Vacuum über Kali, wohl aber im Wasserstoffstrom bei 80° entweicht. Sein Geruch ist angenehm aromatisch. Es löst sich in Wasser unter Abscheidung von Oeltröpfchen, vollständig aber in Alkohol und etwas schwieriger auch in Aether. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, wird durch Chlorbaryum nur schwach getrübt, durch Chlornatrium, schwefels. Magnesia, neutrales essigs. Blei und schwefels. Zink weifs, durch schwefels. Kupfer apfelgrün, durch Eisenchlo-

(1) Dasselbe Verhalten hat, wie früher Hlasiwetz (Jahresber. f. 1858, 455), auch Frisch (in der S. 689 angeführten Abhandlung, ferner Zeitschr. anal. Chem. VI, 491) constatirt und zur Unterscheidung des Kreosots von Phenylalkohol, dessen alkoholische Lösung durch eine alkoholische Lösung von Eisenchlorid nur gebräunt wird, empfohlen. — (2) Jahresber. f. 1853, 540. — (3) Jahresber. f. 1858, 451.

Kreosot.

rid blauviolett gefällt. Quecksilberchlorid erzeugt in derselben einen gelbrothen, allmälig blafsgelb werdenden Niederschlag, salpeters. Silber eine weifse sich rasch schwärzende Fällung. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel des *sauren Guajacolkaliums*, $G_7H_7KO_2$, $G_7H_8O_2$ + H_2O. Verdünnte Schwefelsäure scheidet daraus *Guajacol*, $G_7H_8O_2$ (1), als röthlich gefärbtes Oel ab, das nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen bei 150° im Wasserstoffstrom und wiederholter Rectification zum gröfsten Theil bei 200° destillirt. — Das in der Mutterlauge des Guajacolkaliums enthaltene Oel destillirte zwischen 203 und 216° und ergab einen höheren Kohlenstoffgehalt als das ursprüngliche Kreosot (73,6 bis 74,15 pC. G; 7,33 und 7,35 pC. H); in dem halben Volum Aether gelöst und mit einer sehr concentrirten alkoholischen Kalilösung versetzt, erstarrte es zu einer Krystallmasse, welche durch Auswaschen mit Aether, Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, in der Zusammensetzung einer Mischung von neutralem Guajacol- und Kreosolkalium ($G_7H_7KO_2$ + $2H_2O$ und $G_8H_9KO_2$ + $2H_2O$) entsprach. In dem rheinischen Kreosot ist demnach neben Guajacol auch *Kreosol*, $G_8H_{10}O_2$, enthalten. Diefs ergiebt sich auch aus den Producten, welche es bei der Behandlung mit Salzsäure und chlors. Kali liefert. Trägt man in das mit Salzsäure gemischte, in einer geräumigen Schale enthaltene Kreosot chlors. Kali in kleinen Antheilen unter Erwärmen und zeitweiligem Zusatz von Salzsäure so lange ein, bis sich grüne Chlordämpfe entwickeln (hierzu ist 18- bis 24stündige Behandlung erforderlich), wascht man alsdann die von der wässerigen Flüssigkeit getrennte, beim Erkalten pflasterartig zähe werdende gelbe Masse zuerst mit Wasser und dann mit Weingeist, so lange sich dieser noch färbt, so bleiben glänzende goldgelbe Schuppen zurück, welche durch Umkrystallisiren

(1) Nach Deville und Pelletier, Ann. Ch. Pharm. LII, 402.

Kreosot. aus kochendem Weingeist kleine rhombische irisirende Blättchen und Tafeln liefern. In dem von Gorup-Besanez beschriebenen Apparat (1) sublimirt, geben diese ein ungleichförmiges, z. Th. aus Blättchen, z. Th. aus einer weniger flüchtigen dichten zerreiblichen Masse bestehendes Product, welches durch Behandlung mit kaltem Chloroform in zwei von Gorup-Besanez als Tetrachlorguajacon und Tetrachlorkreoson bezeichnete Substanzen zerlegt werden kann. Das *Tetrachlorguajacon*, $\mathrm{C_7H_2Cl_4O_2}$, ist der in kaltem Chloroform unlösliche Antheil und beträgt etwa $^{8}/_{9}$ des Gemenges. Es bildet geruchlose citrongelbe goldglänzende Schuppen oder eine aus verwachsenen Blättchen bestehende Krystallmasse. Es ist idioelectrisch, sublimirt bei etwa 180°, wird aber durch rasches Erhitzen unter Bildung kupferrother Blättchen und Nadeln zersetzt. In Wasser und kaltem Weingeist ist es fast unlöslich, in kaltem Aether langsam, in kochendem Weingeist oder Chloroform leicht löslich. Von Salzsäure und Salpetersäure wird es nicht erheblich angegriffen, von Schwefelsäure in der Wärme mit braunrother Farbe unter Entwickelung stechender Dämpfe, von Ammoniak in der Wärme mit violetter, später purpurroth werdender Färbung aufgenommen; die ammoniakalische Lösung hinterläfst bei dem Verdunsten einen schwarzbraunen amorphen Rückstand. Verdünnte Kalilauge färbt die Krystalle in der Kälte schwarzgrau oder schwarz und löst sie in der Wärme mit schwarzbrauner Farbe, ohne beim Erkalten Krystalle abzuscheiden. Das sehr ähnliche *Tetrachlorkreoson*, $\mathrm{C_8H_4Cl_4O_2}$, geht bei der Behandlung des erwähnten Sublimates mit kaltem Chloroform in Lösung. Es ist von blässerer, matt citrongelber Farbe und erscheint unter dem Mikroscop aus vierseitigen rhombischen Blättchen bestehend. Es sublimirt leichter, etwa bei 160 bis 170°, zersetzt sich aber ebenfalls bei raschem Erhitzen. In Aether

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 265.

Kreosot.

und Essigsäure ist es noch schwieriger löslich als die vorhergehende Verbindung. Von Kalilauge wird es grasgrün gefärbt und in der Wärme mit schwarzbrauner Farbe, von Ammoniak mit bräunlichrother Farbe gelöst. — Gorup-Besanez betrachtet diese beiden Verbindungen als Homologe eines Körpers von der Zusammensetzung des Tetrachlorchinons, folglich als gechlorte Derivate zweier mit Hydrochinon (oder wahrscheinlicher einem Isomeren) homologen, noch nicht isolirten Substanzen : des *Guajacons*, $G_7H_8\Theta_2$, und des *Kreosons*, $G_8H_8\Theta_2$. Ihre Bildung entspricht wahrscheinlich den Gleichungen :

Guajacol Tetrachlorguajacon

$$G_7H_8\Theta_2 + 10Cl = G_7H_4Cl_4\Theta_2 + 6HCl$$

Kreosol Tetrachlorkreoson

$$G_8H_{10}\Theta_2 + 10Cl = G_8H_4Cl_4\Theta_2 + 6HCl$$

Das früher beschriebene Hexachlorxylon, so wie das Pentachlorxylon stimmen in allen Eigenschaften, das Verhalten zu Aether ausgenommen, mit diesen Verbindungen überein und scheinen nach neueren Versuchen von Gorup-Besanez nur Gemenge von Tetrachlorkreoson mit Trichlorguajacon, $G_7H_5Cl_3\Theta_2$, und Trichlorkreoson, $G_8H_5Cl_3\Theta_2$, zu sein (vgl. S. 691). — Wird das mit Wasser gesättigte Kreosot mit Jod und überschüssigem Phosphor in der von Müller (1) beschriebenen Weise behandelt, so destillirt Jodmethyl (nebst etwas Phosphor, zuletzt erscheint ein Sublimat von Hydrojod-Phosphorwasserstoff) und in der Retorte bleibt ein zähflüssiger Rückstand, der neben amorphem Phosphor ein phosphorhaltiges, nicht näher untersuchtes Oel von furchtbarem Geruch, und Pyrocatechin enthält. Letzteres wurde durch Auslaugen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlens. Baryt, Fällen des Filtrats mit essigs. Blei, Zersetzen des gewaschenen Niederschlags durch Schwefelwasserstoff, Verdampfen der Lösung, Pressen der erhaltenen Krystalle und Sublimiren mit seinen charac-

(1) Jahresber. f. 1864, 525.

Kreosot. teristischen Eigenschaften isolirt (1). Erfolgt die Bildung desselben nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Guajacol}}{C_7H_8O_2} + HJ = \underset{\text{Jodmethyl}}{C_8H_3J} + \underset{\text{Pyrocatechin}}{C_6H_6O_2},$$

so wäre das Guajacol als Methylpyrocatechin zu betrachten und demnach mit Pyrocatechin homolog. Zur Feststellung dieser Beziehung hält Gorup-Besanez aber weitere Versuche für nothwendig, da die Reaction keine glatte ist. — Aus den im Vorstehenden dargelegten Thatsachen ergiebt sich, daſs das rheinische Kreosot mit dem von Völcker untersuchten identisch, aber verschieden ist von dem mährischen, so wie wahrscheinlich von dem englischen. Beide Producte stehen gleichwohl, da sie nur in dem Mengenverhältniſs ihrer Bestandtheile abzuweichen scheinen, einander sehr nahe : das rheinische Kreosot enthält vorwiegend eine Guajacolverbindung und nur wenig Kreosolverbindung, in dem mährischen und englischen bildet dagegen die letztere den Hauptbestandtheil. Die Abweichungen in der Zusammensetzung, wie sie für diese verschiedenen Varietäten gefunden worden sind, erklären sich hierdurch in befriedigender Weise. Gorup-Besanez bespricht in Seiner Abhandlung nochmals ausführlich die (jetzt wohl nicht mehr zweifelhafte) Verschiedenheit des Buchenholztheer-Kreosots von dem sog. Steinkohlentheer-Kreosot und giebt eine Zusammenstellung der auf diese Frage bezüglichen geschichtlichen Daten. Er vermuthet, daſs das in dem Kreosot enthaltene sauerstofffreie Radical nicht das mit dem Phenyl homologe C_9H_{11} (wie Hlasiwetz angenommen hatte), sondern der Kohlenwasserstoff C_3H_5 ist. Für diese Annahme spricht nach Ihm, daſs die Mutterlauge der Kaliumverbindungen nach der Abschei-

(1) Nach einer vorläufigen Mittheilung von E. Probst (Zeitschr. Chem. 1867, 280) entsteht auch beim Schmelzen von Buchenholztheerkreosot mit überschüssigem Kalihydrat neben anderen Producten Brenzkatechin.

Kreosot.

dung des Oels bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine saure Flüssigkeit vom Geruch der Propionsäure liefert. Vgl. S. 691.

Auch K. Frisch (1) hat das rheinische Buchenholztheer-Kreosot (2) untersucht. Er fand das spec. Gewicht desselben bei 20° = 1,0874 und für die Zusammensetzung im Mittel mehrerer Analysen 73,5 pC. Kohlenstoff und 7,33 pC. Wasserstoff. Es begann bei 195° zu sieden und destillirte zum gröfsten Theil bei 204° (dieses Destillat ergab 72,9 pC. Kohlenstoff und 7,13 pC. Wasserstoff). Aus dem ursprünglichen Kreosot erhielt Frisch durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilösung, Auspressen der in weifsen seideglänzenden Nadeln anschiefsenden Verbindung, Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Waschen mit Aether ein Salz, welches Er nach dem (22,3 pC. betragenden) Kaligehalt als neutrales Kreosolkalium betrachtet. Seine weiteren Angaben über das Verhalten dieses Kreosots gegen Lösungsmittel stimmen im Wesentlichen mit denen von Gorup-Besanez überein; Seine Versuche waren aber besonders auf die Nachweisung des im Kreosot enthaltenen sauerstofffreien Radicals gerichtet. Da dasselbe aus der Mutterlauge des Kreosolkaliums, welche noch reichliche Mengen dieses Salzes enthält, nicht isolirt werden konnte, so unterwarf Er das Kreosot der Einwirkung von Salpetersäure, Chlor und Schwefelsäure. Läfst man Kreosot tropfenweise in Salpetersäure fliefsen, so entsteht unter heftiger Einwirkung Oxalsäure und ein harzartiger Körper, der bei fortgesetzter Behandlung mit Salpetersäure in eine hellgelbe, seideglänzende, in der Kälte erstarrende Masse übergeht. Alkohol entzieht derselben eine krystallisirbare Substanz, welche

(1) J. pr. Chem. C, 223; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 396; Arch. Pharm. [2] CXLI, 9; Chem. Centr. 1867, 678; Bull. soc. chim. [2] VIII, 269. — (2) Ebenfalls aus der S. 683 angeführten Quelle stammend.

Kreosot. nach wiederholtem Umkrystallisiren in hellgelben Prismen von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Pikrinsäure, $C_6H_3(NO_2)_3O$, erhalten wird (auch das Kalisalz wurde analysirt). Wird das Kreosot mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, die Mischung dann mit Wasser verdünnt und nun mit Salpetersäure gekocht, so entsteht ebenfalls Oxalsäure und ein mit Krystallen durchsetztes harziges Product, das durch Extraction mit Ammoniak und Verdunsten der Lösung ein in glänzenden gelben Nadeln krystallisirendes Ammoniaksalz liefert. Dasselbe ist schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Wasser löslich; aus der mit Salpetersäure versetzten heifsen wässerigen Lösung krystallisiren beim Erkalten gelbe Prismen von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Dinitrophenylsäure. — Die Erscheinungen bei der Behandlung des Kreosots mit chlors. Kali und Salzsäure beschreibt Frisch eben so wie Gorup-Besanez. Die zuletzt erhaltene pflasterartige, mit Krystallen durchsetzte Masse ergab nach dem Auswaschen mit kaltem Weingeist durch Auflösen in kochendem Alkohol eine Krystallisation von glänzenden goldgelben Schüppchen, welche sich als ein Gemenge von Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, und Dichlorchinon, $C_6Cl_2H_2O_2$, erwiesen. Von verdünnter Kalilauge wurden sie in gelinder Wärme zu einer purpurrothen Flüssigkeit gelöst, aus welcher sich beim Erkalten ein brauner humusartiger Körper und Krystalle von chloranils. Kali abschieden. Mit Wasser zerrieben und mit schwefliger Säure gesättigt, gingen die Schuppen des gechlorten Productes nach mehrtägigem Stehen und schliefslichem Erhitzen zum Sieden z. Th. in schmutzigweifse Krystalle, z. Th. in ein weifses Pulver über, welche Ausscheidung in kaltem Wasser unlöslich war, von Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen wurde. Aus dieser Lösung krystallisirten bei der Verdunstung perlmutterglänzende grauweifse Blättchen, die das Verhalten des Di- und Tetrachlorhydrochinons zeigten und dunkelviolette, im auffallenden Licht schwarz-

Kreosot.

grüne Nadeln von Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon. Durch lange fortgesetzte Behandlung des ursprünglichen gechlorten Productes mit Chlor gelang es, dasselbe vollständig in Chloranil (das übrigens nur in sehr geringer Menge erhalten wurde) überzuführen. Frisch vermuthet, dafs das von Gorup-Besanez beschriebene Hexachlorxylon ebenfalls nichts Anderes als eine solche Mischung ist (vgl. S. 687). — In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kreosot bei 24stündiger Digestion zu einer rothen Flüssigkeit, welche durch Zink entfärbt wird, sich an der Luft aber wieder röthet. Sie enthält eine Sulfosäure, deren Barytsalz durch Verdunsten der Lösung im Vacuum in fast farblosen kugeligen Massen krystallisirt und in Wasser leicht, mit bräunlichrother Farbe, schwieriger in heifsem Alkohol löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten oder auf Wasserzusatz als Gallerte oder breiartige Masse ab. Die Zusammensetzung des im Vacuum (oder bei 100°) getrockneten Salzes entspricht der Formel $2(Є_6H_5BaSΘ_4) + H_2Θ$. Das pflasterartige, von dem eingemengten Kreosot nur schwierig zu befreiende Bleisalz scheint die Formel $Є_6H_5PbSΘ_4$ zu haben. Frisch betrachtet nach diesen analytischen Ergebnissen die Säure als Phenylschwefelsäure. — Der Versuch, aus dem Kreosot ein neutrales Blei- und Kalksalz darzustellen, blieb erfolglos. Auch die Einwirkung von Chromsäure auf das in Schwefelsäure gelöste Kreosot (wobei sich ein aromatischer Geruch entwickelt und aus der sich dunkelbraun färbenden Flüssigkeit eine harzige Substanz abgeschieden wird) ergab kein bestimmtes Resultat. — Aus der Bildung der Di- und Trinitrophenylsäure bei der Behandlung des Kreosots mit Salpetersäure und aus der Bildung der Phenylschwefelsäure und der gechlorten Chinone, welche nach Frisch's Ansicht nicht von dem Kreosol (und Guajacol) stammen, zieht Derselbe den Schlufs, dafs das im Buchenholztheer enthaltene sauerstofffreie Radical Phenyl, $Є_6H_5$, ist, und dafs das Kreosot wahrscheinlich dem sauren Kreosolkalium

entspricht. Aus der Formel $2[C_8H_9(C_6H_5)O_2, C_8H_{10}O_2] + H_2O$ berechnet sich eine mit der für dieses Kreosot gefundenen annähernd übereinstimmende Zusammensetzung (C 73,1 pC.; H 6,94 pC.).

Xylol und Derivate. Chlorxylol.

Ch. Lauth und E. Grimaux (1) haben die nachstehenden chlorhaltigen Derivate des Xylols dargestellt. 1) *Monochlorxylol*, $C_8H_9Cl = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}\right.$ (2), bildet sich beim mehrstündigen Einleiten von Chlor in Xyloldampf. Das durch fractionirte Destillation gereinigte Product siedet zwischen 190 und 195°, greift die Augen stark an und wird schon in der Kälte durch salpeters. Silber gefällt. Beim Erhitzen mit essigs. Silber entsteht neben Chlorsilber eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche essigs. Tolyl zu sein scheint. Wird es eine Stunde lang mit $^1/_2$ Mol. salpeters. Blei und 6 bis 7 Th. Wasser erhitzt, so entsteht Tolylaldehyd, C_8H_8O, als eine nach Bittermandelöl und Zimmtöl riechende, mit zweifach-schwefligs. Natron verbindbare Flüssigkeit von dem Siedepunkt 200° (3). — *Dichlorxylol*, $C_8H_8Cl_2$, wird erhalten, wenn man die zwischen 230 und 240° so wie die zwischen 240 und 250° siedenden Antheile des rohen Chlorxylols in einer Kältemischung gut abkühlt und die abgepreſste Krystallmasse aus Aether umkrystallisirt. Es setzt sich aus Alkohol bei raschem Erkalten in rhombischen Blättchen oder dünnen Tafeln, aus Aether oder Aetheralkohol bei sehr langsamer Verdunstung in ziemlich groſsen durchsichtigen Krystallen ab, schmilzt bei 100°, erstarrt wieder zu einer strahligen Masse und destillirt unter Zersetzung bei 240 bis 245°. Mit Hollemann's (4) Dichlorxylol (Siedep. 222°) ist demnach der

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 233; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 115; Zeitschr. Chem. 1867, 381; Chem. Centr. 1867, 830. — (2) Es ist dieſs die von Vollrath (Jahresber. f. 1866, 605) als *Chlortolyl* (Chlorxylyl) beschriebene Verbindung. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 267. — (4) Jahresber. f. 1865, 556.

von Lauth und Grimaux erhaltene Körper nicht identisch.

Di- und Trinitroxylol.

Dinitroxylol, $C_8H_8(NO_2)_2$, bildet sich, nach E. Luhmann (1), leicht bei der Behandlung von Xylol und überschüssiger concentrirter Salpetersäure. Es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 92° und geht durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung in *Nitroxylidin*, $C_8H_8(NH_2)(NO_2)$, über, welches aus der sauren Lösung durch Ammoniak gefällt wird und aus Alkohol in langen orangefarbenen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 130°, sublimirt unzersetzt und löst sich nicht in Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol. Das salzs. Salz, $C_8H_8(NH_2)(NO_2)$, HCl, krystallisirt in kleinen hellgelben Nadeln. — *Xylendiamin*, $C_8H_8(NH_2)_2$, bildet sich bei der Behandlung von Dinitroxylol mit Zinn und Salzsäure. Das nach der Entfernung des Zinns beim Verdunsten krystallisirende salzs. Salz, $C_8H_8(NH_2)_2$, 2HCl, liefert durch Erhitzen mit Aetzkalk die in feinen Nadeln sublimirende Base (2). — *Trinitroxylol*, $C_8H_7(NO_2)_3$, entsteht beim Behandeln von Xylol mit Salpeterschwefelsäure in der Siedehitze. Es ist schwerer löslich in Weingeist als das Dinitroxylol, krystallisirt daraus in feinen weißen Nadeln, schmilzt bei 177° und verwandelt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Dinitroxylidin, $C_8H_7(NO_2)_2(NH_2)$ und in Nitroxylendiamin, $C_8H_7(NO_2)(NH_2)_2$ (3).

R. Fittig, W. Ahrens und L. Mattheides (4) kommen durch eine vergleichende Untersuchung des Xylols des Steinkohlentheers und des Methyltoluols (Dimethylbenzols) zu dem Resultat, daß diese beiden Kohlenwasser-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 274; Bull. soc. chim. [2] X, 147. — (2) Ueber das Verhalten des salzs. Xylendiamins gegen Brom vgl. Jahresber. f. 1865, 431. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 580. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 15; Zeitschr. Chem. 1867, 523; Bull. soc. chim. [2] IX, 492; Phil. Mag. [4] XXXIV, 507.

Di- und Trinitroxylol. stoffe nicht, wie früher (1) vermuthet wurde, identisch, sondern verschieden sind. — *Dinitroxylol*, $C_8H_8(NO_2)_2$: Kalte rauchende Salpetersäure verwandelt das Xylol in ein Gemisch von Mono- und Dinitroxylol, in der Wärme entsteht dagegen fast nur das letztere, welches sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen läfst. Es krystallisirt in farblosen, in der Regel plattgedrückten Nadeln, die sich leicht in heifsem, weniger in kaltem Alkohol lösen und bei 93° schmelzen. — *Dinitromethyltoluol* : Bei gleicher Behandlung des Methyltoluols mit rauchender Salpetersäure bilden sich in gelinder Wärme zwei isomere Dinitroverbindungen, die durch oft wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol zu trennen sind; das schwerer lösliche α-Dinitromethyltoluol krystallisirt in zolllangen, sehr zerbrechlichen, farblosen Nadeln, die bei 123°,5 schmelzen; das β-Dinitromethyltoluol dagegen in ziemlich grofsen, farblosen, monoklinometrischen Krystallen, die wie das Dinitroxylol bei 93° schmelzen. — *Nitroamidoxylol*(Nitroxylidin), $C_8H_8(NO_2)NH_2$, wie es durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösung des Dinitroxylols in weingeistigem Ammoniak erhalten wird (vgl. S. 693), krystallisirt aus Wasser oder Alkohol beim Erkalten in orangerothen Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten aus letzterem in gut ausgebildeten, wie es scheint monoklinometrischen Krystallen. Es schmilzt bei 123° und löst sich kaum in kaltem, schwer in heifsem Wasser und leicht in siedendem Alkohol. Das salzsaure Salz, $C_8H_8(NO_2)NH_2, HCl$, das schwefels. Salz, $2[C_8H_8(NO_2)NH_2], SH_2O_4$, und das oxals. Salz, $2[C_8H_8(NO_2)NH_2, C_2H_2O_4$, bilden leicht lösliche nadelförmige Krystalle. — *Diamidoxylol* (Xylendiamin), $C_8H_8(NH_2)_2$, entsteht beim Kochen von Dinitroxylol mit Zinn und concentrirter Salzsäure (vgl. S. 693), und krystallisirt aus Wasser in farblosen, am Licht sich rasch färbenden Nadeln, die sich leicht in heifsem

(1) Jahresber. f. 1865, 537.

Wasser wie in Alkohol lösen und bei 152° schmelzen. Das salzs. Salz, $G_8H_8(NH_2)_2$, 2 HCl, ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der mit concentrirter Salzsäure versetzten wässerigen Lösung in am Licht sich färbenden, monoklinometrischen Prismen ab; salzs. Diamidoxylolzinnchlorür, $G_8H_{12}N_2$, 2 HCl + 2 SnCl, krystallisirt ebenfalls in monoklinometrischen Prismen; das schwefels. Salz, $G_8H_{12}N_2$, $SH_2\Theta_4$, ist ein in Alkohol schwer lösliches krystallinisches Pulver. — *α-Nitroamidomethyltoluol*, $G_8H_8(N\Theta_2)NH_2$, wird aus α-Dinitromethyltoluol in derselben Weise wie das Nitroamidoxylol dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in langen goldgelben Nadeln, die bei 96° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren und sich schwer in Wasser aber leicht in Alkohol lösen. Das ebenfalls in concentrirter Salzsäure schwer lösliche salzs. Salz krystallisirt in langen gelblichen Naden. Aus dem β-Dinitromethyltoluol liefs sich keine gut characterisirte krystallinische Base erhalten. — *Trinitroxylol*, $G_8H_7(N\Theta_2)_3$, bildet sich sehr leicht beim gelinden Erwärmen von Xylol mit Salpeterschwefelsäure; es ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und krystallisirt in dünnen, zuweilen plattgedrückten Nadeln von dem Schmelzpunkt 176 bis 177°. — Das in gleicher Weise mittelst Methyltoluol erhaltene *Trinitromethyltoluol*, $G_8H_7(N\Theta_2)_3$, ist in heifsem Alkohol viel leichter löslich, krystallisirt in gröfseren, ganz farblosen Nadeln und schmilzt bei 137°. — Durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff geht das Trinitroxylol leicht in Dinitroamido- und Nitrodiamidoxylol über, welche Basen schon von Bussenius und Eisenstuck (1) beschrieben wurden; das Trinitromethyltoluol wird zwar ebenfalls zu basischen Körpern reducirt, dieselben sind aber harzartig und nicht rein abzuscheiden. — *Dibromxylol*, $G_8H_8Br_2 = G_6H_2Br_2, 2\,GH_3$, bildet sich bei 24stündiger

Di- und Trinitroxylol.

(1) Jahresber. f. 1860, 469.

Di- und Trinitroxylol.

Berührung von Xylol mit überschüssigem Brom und krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättern; es schmilzt bei 69°, siedet unzersetzt bei 255 bis 256° und giebt an alkoholische Kalilösung in der Siedehitze kein Brom ab. — *Dibrommethyltoluol* unterscheidet sich von dem Dibromxylol nur durch den um 3° höher liegenden Schmelzpunkt (72 bis 73°). — *Nitrodibromxylol*, $Ꞓ_8H_7(N\Theta_2)Br_2$, scheidet sich aus der in der Wärme bewirkten Auflösung des Dibromxylols in rauchender Salpetersäure auf Zusatz von Wasser ab und bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol lange farblose, bei 108° schmelzende Nadeln. — Das in derselben Weise dargestellte, sonst sehr ähnliche *Nitrodibrommethyltoluol* schmilzt bei etwa 112°. — *Nitrobromxylol*, $Ꞓ_8H_8(N\Theta_2)Br$, aus Monobromxylol (Siedep. 203 bis 204°) durch Lösen in abgekühlter rauchender Salpetersäure dargestellt, ist eine schwach gelbliche, am Licht sich röthlich färbende Flüssigkeit, welche bei 260 bis 265° unter theilweiser Zersetzung siedet. — *Parabromtoluylsäure*, $Ꞓ_8H_7Br\Theta_2$, durch Oxydation von Monobromxylol mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure erhalten, setzt sich aus der alkoholischen Lösung als krystallinisches Pulver ab, schmilzt bei 205 bis 206° und löst sich nur wenig in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol; das Barytsalz, $2\,Ꞓ_8H_6BrBa\Theta_2 + 4\,H_2\Theta$, und das Kalksalz, $2\,Ꞓ_8H_6BrCa\Theta_2 + 3\,H_2\Theta$, krystallisiren in Nadeln; das Silbersalz, $Ꞓ_8H_6BrAg\Theta_2$, ist ein flockiger, am Licht sich färbender Niederschlag; parabromtoluyls. Aethyl, $Ꞓ_8H_6Br(Ꞓ_2H_5)\Theta_2$, ist ein angenehm riechendes, in Wasser lösliches Liquidum, welches bei 270 bis 275° ohne Zersetzung siedet und bei — 5° krystallinisch erstarrt. — *Nitroparabromtoluylsäure*, $Ꞓ_8H_6(N\Theta_2)Br\Theta_2$, scheidet sich aus der erwärmten Lösung der Parabromtoluylsäure in rauchender Salpetersäure auf Zusatz von Wasser flockig ab und bildet farblose, bei 175-176° schmelzende Krystalle; das Barytsalz, $2\,Ꞓ_8H_5(N\Theta_2)BrBa\Theta_2 + 3\,H_2\Theta$, krystallisirt in leicht löslichen Nadeln, das Kalksalz, $2\,Ꞓ_8H_5(N\Theta_2)BrCa\Theta_2 + 3\,H_2\Theta$, in warzenförmigen

Aggregaten. — *Paradibromtoluylsäure*, $C_8H_6Br_2O_2$, entsteht, wiewohl nur sehr langsam, durch Oxydation von Dibromxylol mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure, ist in kaltem Wasser unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroscopischen Nadeln, die bei 185 bis 186° schmelzen. Das leicht lösliche Barytsalz, $2\,C_8H_5Br_2BaO_2 + 9\,H_2O$, bildet seideglänzende Nadeln; das Silbersalz, $C_8H_5Br_2AgO_2$, ist ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — *Dixylyl*, $C_{16}H_{18} = 2\,C_8H_9$, entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Monobromxylol, welches mit 2 Vol. eines Gemenges von Toluol und Xylol verdünnt ist. Es ist ein bei 290 bis 295° siedendes, stark lichtbrechendes Liquidum.

Amylxylol.

Amylxylol (Amylxylyl), $C_{13}H_{20} = C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right.$, wird nach Bigot und Fittig (1) analog wie das Amyltoluol (S. 667) erhalten. Es ist eine dem Amylbenzol und Amyltoluol sehr ähnlich riechende Flüssigkeit von dem Siedep. 232 bis 233° und dem spec. Gew. 0,8951 bei 9°. Rauchende Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure geben damit nur dickflüssige, nicht destillirbare Nitroverbindungen. In rauchender Schwefelsäure löst es sich leicht unter Bildung von *Amylxylolschwefelsäure*, $C_{13}H_{20}SO_3$, deren Barytsalz, wie auch das Kalisalz, $C_{13}H_{19}KSO_3$, sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar sind. Auch mit Brom läfst sich aus dem Amylxylol kein wohl characterisirtes Derivat erhalten.

Isoxylol.

R. Fittig und J. Velguth (2) bezeichnen einen neuen, dem Xylol isomeren, beim Erhitzen von Mesitylensäure mit Aetzkalk entstehenden Kohlenwasserstoff als *Isoxylol*:

$$\underset{\text{Mesitylensäure}}{C_9H_{10}O_2} = \underset{\text{Isoxylol}}{C_8H_{10}} + CO_2.$$

Das Isoxylol siedet bei 137 bis 138° und unterscheidet sich

(1) In der S. 611 angeführten Abhandlung. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 526; Bull. soc. chim. [2] VIII, 424.

von dem Xylol nur durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel; die Nitro- und Bromderivate sind von denen des Xylols nicht zu unterscheiden. Während das Xylol durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure leicht in Toluylsäure übergeht, wird das Isoxylol unter genau denselben Verhältnissen gar nicht oder doch nur sehr langsam oxydirt und liefert keine Toluylsäure; bei der Oxydation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht eine mit der Phtalsäure und Terephtalsäure isomere Säure, die *Isophtalsäure*. Diese Säure löst sich kaum in kaltem, sehr schwer in heifsem Wasser, leichter in Alkohol und krystallisirt in zolllangen, äufserst feinen Nadeln, die erst über 300° schmelzen und ohne Schwärzung sich verflüchtigen. Das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz bildet, wie das Kalksalz, nadelförmige Krystalle.

Cumol-derivate. Bromcumol.

Beim Stehen einer Mischung von Brom und Cumol (Propylbenzol, aus Römisch-Kümmelöl) bildet sich, nach E. Meusel (1), *Monobromcumol*, welches nach wiederholter Rectification den Siedep. 218 bis 220° und das spec. Gew. 1,3223 bei 13° zeigt. Es wird von weingeistigem Kali nicht zersetzt und liefert bei der Oxydation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure (analog wie Bromtoluol und Bromäthylbenzol) Bromdracylsäure (Schmelzp. 249 bis 251°) und Essigsäure. Bei Ueberschufs an Brom entsteht bei längerem Stehen die aus warmem Weingeist in concentrisch geordneten Prismen anschiefsende, bei 99 bis 100° schmelzbare, in höherer Temperatur sich zersetzende Verbindung $Є_9H_7Br_5$. Läfst man Brom bei Gegenwart von Wasser auf Cumol einwirkén, so entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der Dibrombenzoësäure; mit Benzol bildet sich unter diesen Umständen keine Säure, mit Toluol, Brom und Wasser erhält man dagegen (beim Erhitzen auf 170 bis 200°) Bromdracylsäure.

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 322; Bull. soc. chim. [2] VIII, 98.

Nitrocumol.

Nitrocumol, $G_9H_{11}(NO_2)$, durch Behandlung von Cumol mit concentrirter Salpetersäure, Waschen mit Wasser und Ammoniak, Destillation mit Wasserdämpfen und schliefsliche Rectification erhalten, krystallisirt nach L. Schaper (1) in langen gelblichen Nadeln, schmilzt bei 71° und siedet bei 265° ohne Zersetzung. — Reducirt man Nitrocumol mit Zinn und Salzsäure, so krystallisirt aus dem heifsen, etwas verdünnten Filtrat *salzs. Cumidin-Chlorzinn*, $G_9H_{11}(NH_2)$, HCl, 2 SnCl, in glänzenden Blättchen; nach der Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhält man *salzs. Cumidin*, $G_9H_{11}(NH_2)$, HCl, in langen prismatischen Krystallen und aus diesem durch Vermischen mit Ammoniak das *Cumidin*, $G_9H_{11}(NH_2)$, als weifsen flockigen Niederschlag. Es krystallisirt aus heifsem Wasser wie aus Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln von dem Schmelzp. 62°. — *Paranitroxylylsäure*, $G_9H_9(NO_2)O_2$, bildet sich durch Oxydation des Nitrocumols mit Chromsäure und krystallisirt aus heifsem Wasser oder aus Alkohol in feinen, bei 195° schmelzenden Nadeln. Das Barytsalz, $2\,G_9H_8Ba(NO_2)O_2 + 9\,H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln; das Kalksalz, $G_9H_8Ca(NO_2)O_2 + 3\,H_2O$, in zu Drusen vereinigten Nadeln; das schon in der Wärme der Hand schmelzbare paranitroxylyls. Aethyl, $G_9H_8(G_2H_5)(NO_2)O_2$, in langen feinen Nadeln.

Cymol.

Phosphorsäureanhydrid wirkt, nach V. Louguinine (2), auf reines Cuminol mit grofser Heftigkeit ein, wobei das letztere in eine harzartige Masse übergeht. Destillirt man dagegen das Cuminol über geschmolzenes Chlorzink, so verwandelt es sich unter lebhafter Wärmeentwickelung in einen Kohlenwasserstoff, der nach der Rectification über Natrium den Siedepunkt (172 bis 173°), den Geruch und die Zusammensetzung des Cymols, $G_{10}H_{14}$, hat. — Bitter-

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 12; Chem. Centr. 1868, 337; Bull. soc. chim. [2] VIII, 97. — (2) Compt. rend. LXIV, 785; Bull. soc. chim. [2] VIII, 205; Zeitschr. Chem. 1867, 351; J. pr. Chem. CII, 58; Chem. Centr. 1868, 54.

mandelöl wird weder durch Phosphorsäureanhydrid (1) noch durch Chlorzink verändert.

Unterwirft man, nach Louguinine und Lippmann (2) das beim Zusammenreiben von gleichen Aeq. Campher und Fünffach-Chlorphosphor entstehende halbflüssige Gemenge einer ganz langsamen Destillation, so bildet sich Cymol in mindestens eben so grofser Menge als bei dem gewöhnlichen Verfahren, nach den Gleichungen :

$$\text{I} \quad \Theta_{10}H_{16}\Theta + PCl_5 = \Theta_{10}H_{15}Cl + HCl + P\Theta Cl_3.$$
$$\text{II} \quad \Theta_{10}H_{15}Cl = \Theta_{10}H_{14} + HCl.$$

Die zweite Spaltung erfolgt durch die langsame Destillation. Das Destillat wird zur Entfernung der Salzsäure und des Phosphoroxychlorids mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und schliefslich über Natrium rectificirt. Das gewonnene Cymol, $\Theta_{10}H_{14}$, siedet bei 175 bis 178°.

Laurol. R. Fittig, A. Köbrich und T. Jilke (3) haben die Zersetzung des Camphers durch schmelzendes Chlorzink näher untersucht und gefunden, dafs dieselbe nicht, wie Gerhardt (4) annahm, nach der Gleichung $\Theta_{10}H_{16}\Theta = \Theta_{10}H_{14} + H_2\Theta$ verläuft, sofern dabei, neben verhältnifsmäfsig wenig Cymol, eine gröfsere Anzahl von Kohlenwasserstoffen entsteht, welche durch fractionirte Destillation nur schwierig von einander trennbar sind. Beim allmäligen Eintragen von Campher in bis zum beginnenden Schmelzen erhitztes Chlorzink geht eine reichliche Menge eines Anfangs farblosen, später dunkel gefärbten Liquidums über, welches, durch wiederholte Destillation über Chlorzink von nöch unzersetztem Campher möglichst befreit, bei der fractionirten Destillation (des oberhalb 150° siedenden Theils über Natrium) in folgende Körper zerfällt : 1) Das nur wenig be-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 632. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 374; Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 260; Zeitschr. Chem. 1867, 729; Chem. Centr. 1867, 798. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 129; Zeitschr. Chem. 1867, 104; Chem. Centr. 1868, 242; Ann. ch. phys. [4] XIV, 470. — (4) Traité de chim. org. III, 608.

Laurol.

tragende, unter 100° siedende Destillat enthält neben sauerstoffhaltigen Körpern, darunter wie es scheint Aceton, vielleicht etwas Benzol. 2) Das Destillat bei 108 bis 112° besteht hauptsächlich aus Toluol. 3) Das Destillat bei 138 bis 143° ist Xylol. 4) Das Destillat bei 164 bis 167° enthält das Pseudocumol (Trimethylbenzol) des Steinkohlentheers; es liefert mit überschüssigem Brom die aus Alkohol oder Benzol in langen Nadeln krystallisirende, bei 224 bis 225° schmelzende Bromverbindung $ЄH_9Br_3$, und mit Salpeterschwefelsäure das ebenfalls krystallisirbare, bei 230° schmelzende Trinitropseudocumol, $Є_9H_9(NΘ_2)_3$. 5) Das Destillat bei 173 bis 176° enthält, neben etwas Pseudocumol, hauptsächlich Cymol, $Є_{10}H_{14}$; es liefert durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure neben anderen Nitrokörpern aus heifsem Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirendes, bei 119° schmelzendes Trinitrocymol, $Є_{10}H_{11}(NΘ_2)_3$; mit rauchender Schwefelsäure Cymolschwefelsäure, deren Barytsalz, $2\,Є_{10}H_{13}BaSΘ_3 + 3H_2Θ$, in leicht löslichen rhombischen Blättchen krystallisirt; durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Terephtalsäure und Essigsäure, mit verdünnter Salpetersäure Toluylsäure (Schmelzp. 177°). 6) Das Destillat bei 185 bis 188° enthält einen als *Laurol* bezeichneten Kohlenwasserstoff, $Є_{11}H_{16}$, von dem Siedep. 188° und dem spec. Gew. 0,887 bei 10°. Derselbe verwandelt sich in Berührung mit 3 Mol. Brom nach und nach in *Tribromlaurol*, $Є_{11}H_{13}Br_3$, welches aus heifsem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt, bei 125° schmilzt und durch alkoholische Kalilösung in der Siedehitze nicht zersetzt wird. Salpeterschwefelsäure erzeugt eine feste, bei 84° schmelzende Nitroverbindung; verdünnte Salpetersäure oxydirt das Laurol zu einer, wie es scheint von der Xylylsäure etwas verschiedenen und deshalb als *Lauroxylylsäure* bezeichneten Säure, $Є_9H_{10}Θ_2$. Dieselbe ist kaum in kaltem, sehr schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol löslich und scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung als undeutlich krystallinisches Pulver, aus Alkohol in harten

Warzen ab. Sie schmilzt bei 155°. Das Barytsalz, $C_9H_9BaO_2 + 2H_2O$, ist, wie das analog zusammengesetzte Kalksalz, in Wasser leicht löslich und krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln; das Silbersalz, $C_9H_9AgO_2$, ist ein weifser aus heifsem Wasser in kleinen Mengen krystallisirender Niederschlag. Durch Chromsäure wird die Lauroxylsäure weiter oxydirt, indem wie es scheint als letztes Oxydationsproduct Essigsäure entsteht. Die Beziehung des Cymols und Laurols und die Analogie der Oxydationsproducte ergiebt sich aus den Gleichungen :

$$\underset{\text{Cymol}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}} + 9O = \underset{\text{Toluylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}} + 2CO_2 + 2H_2O.$$

$$\underset{\text{Laurol}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}} + 9O = \underset{\text{Lauroxylylsäure}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases}} + 2CO_2 + 3H_2O.$$

Mesitylen und Derivate.

Kekulé (1) hat die Constitution des Mesitylens vom Standpunkt der von Ihm entwickelten Theorie über die Constitution der aromatischen Verbindungen besprochen.

Zur Darstellung des Mesitylens empfehlen R. Fittig und W. H. Brückner (2) das nachstehende Verfahren. Man bringt in grofse tubulirte Retorten trockenen Sand, dann 1 Vol. käufliches Aceton und giefst in einem langsamen aber continuirlichen Strom ein erkaltetes Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure und $^1/_2$ Vol. Wasser hinzu. Nach 24stündigem Stehen wird abdestillirt, indem man die Vorlage wechselt, wenn (statt des anfänglich übergehenden wasserhaltigen Acetons) sich in der Retorte ölige Streifen zeigen. Es geht jetzt mit den Wasserdämpfen ein gelblich gefärbtes, im Wesentlichen aus Mesitylen bestehendes Oel über, dann färbt sich, unter gleichzeitigem Auftreten von schwefliger Säure, der Retorteninhalt vorübergehend tief indigblau. Das abgehobene, mit Wasser und Natronlauge

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 214. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 42; Zeitschr. Chem. 1868, 493.

Mesitylen und Derivate.

gewaschene und entwässerte Oel liefert bei fractionirter Destillation, schliefslich über Natrium reines Mesitylen von constantem Siedepunkt. — In dem höher, bis gegen 300° siedenden Theil des rohen Mesitylens ist ein bei 194 bis 196° siedender Kohlenwasserstoff enthalten, dem wahrscheinlich die Formel $\text{Є}_{10}H_{14}$ zukommt.

R. Fittig und J. Storer (1) haben im Anschlufs an die frühere Untersuchung (2) noch die folgenden Substitutionsproducte des Mesitylens beschrieben. *Nitromesitylen*, $\text{Є}_9H_{11}(N\Theta_2)$, bildet sich beim Erwärmen von Mesitylen mit Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,38 so wie auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Mesitylensäure. Durch Destilliren mit Wasserdämpfen, Rectificiren für sich und Umkrystallisiren des erstarrenden Theils aus Alkohol erhält man es rein. Er krystallisirt in schön ausgebildeten, zolllangen, durchsichtigen Prismen oder auch in grofsen tafelförmigen Krystallen, löst sich fast in jedem Verhältnifs in siedendem Alkohol, schmilzt bei 41° und siedet ohne Zersetzung bei 240 bis 250°. Es ist verschieden von dem isomeren flüssigen Nitrocumol und dem bei 71° schmelzenden und bei 265° siedenden Nitrocumol (vgl. S. 699). Durch Erhitzen mit zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure wird das reine Nitromesitylen nicht in Nitromesitylensäure verwandelt. — *Amidomesitylen* (Mesidin), $\text{Є}_9H_{11}(NH_2)$, entsteht beim Kochen von Nitromesitylen mit Zinn und Salzsäure und wird aus dem salzs. Salz durch Ammoniak in farblosen, bei 0° nicht erstarrenden Oeltropfen abgeschieden. Das salzs. Salz, $\text{Є}_9H_{11}(NH_2)$, HCl, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bildet federartige Krystalle oder grofse durchsichtige Säulen; salzs. Amidomesitylen-Chlorzinn, $2(\text{Є}_9H_{13}N, HCl) + 2\,SnCl$, nadelförmige, ziemlich schwer lösliche Krystalle, die durch reines Wasser zersetzt werden; oxals. Amidomesitylen,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 1; vorl. Mitth. Zeitschr. Chem. 1867, 102. — (2) Jahresber. f. 1866, 607.

Mesitylen und Derivate.

2 $C_9H_{13}N$, $C_2H_2O_4$, ist ein aus Krystallblättchen bestehender, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag, aus dessen Lösung in siedendem Wasser das Salz sich nicht wieder gewinnen läfst. — *Monobrommesitylen*, $C_9H_{11}Br$, entsteht bei vorsichtigem Vermischen des gut abgekühlten Mesitylens mit 1 Mol. Brom, und ist, nach der Reinigung durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation, wobei zwischen 190 bis 220° eine kleine Menge einer prachtvoll roth gefärbten Flüssigkeit übergeht, ein wasserhelles, aromatisch riechendes Oel von dem Siedepunkt 225° und dem spec. Gew. 1,3191 bei 10°; es erstarrt vollständig in einer Kältemischung, schmilzt wieder bei + 1° und wird durch Natriumamalgam bei niedriger Temperatur kaum angegriffen. — *Nitrobrommesitylen*, $C_9H_{10}(NO_2)Br$, bildet sich neben einer kleinen Menge der folgenden Verbindung bei kalter Berührung von Brommesitylen mit einem Gemisch von gleichen Vol. rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure, ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in farblosen Krystallen ab, die dem aus Wasser krystallisirten Salmiak sehr ähnlich sind und bei 54° schmelzen. — *Dinitrobrommesitylen*, $C_9H_9(NO_2)_2Br$, entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Uebergiefsen von Brommesitylen mit rauchender Salpetersäure, löst sich wenig in kaltem, leichter in heifsem Alkohol, krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt unter Entwickelung eines moschusartigen Geruchs bei 189 bis 190°. — *Brommesitylensäure*, $C_9H_9BrO_2$, bildet sich beim Erhitzen des Monobrommesitylens mit 2 Th. zweifach-chroms. Kali und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit 3 Vol. Wasser verdünnt ist, weniger rein bei der Oxydation des Brommesitylens mit verdünnter Salpetersäure. Die durch Umwandlung in das Natronsalz, Wiederausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure krystallisirt in schön ausgebildeten, wie es scheint monoklinometrischen Prismen; sie ist selbst in heifsem Wasser sehr schwer löslich, schmilzt

Mesitylen und Derivate

bei 212° und sublimirt in langen Nadeln. Das Barytsalz, $C_9H_8BrBaO_2$, so wie das leichter lösliche Kalksalz, $C_9H_8BrCaO_2$, krystallisiren in Nadeln, das Kalisalz, $C_9H_8BrKO_2$, in undeutlichen Krystallen. — *Dibrommesitylen*, $C_9H_{10}Br_2$, bildet sich, wie auch die folgende Verbindung, bei der Darstellung des Monobrommesitylens und findet sich in dem Rückstand nach dem Abdestilliren des letzteren. In gröfserer Menge entsteht es neben Tribrommesitylen bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Mesitylen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sich das Tribrommesitylen fast vollständig aus, während die Mutterlauge das Dibrommesitylen liefert. Es krystallisirt in zolllangen farblosen Nadeln, die bei 60° schmelzen und bei 285° ohne Zersetzung destilliren. Das schon von Hofmann und Cahours erhaltene *Tribrommesitylen*, $C_9H_9Br_3$, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich und krystallisirt aus Benzol beim freiwilligen Verdunsten in durchsichtigen monoklinometrischen Prismen von dem Schmelzpunkt 224°.

R. Fittig und W. H. Brückner (1) haben, anschliefsend an die früheren Angaben (2) über Mesitylensäure und Nitromesitylensäure, noch die nachstehenden Derivate dieser Säuren beschrieben. — *Mesitylens. Magnesia*, $2\,C_9H_9MgO_2 + 5\,H_2O$, löst sich in heifsem Wasser nicht viel leichter als in kaltem, leicht in Alkohol, nicht in Aether und krystallisirt in Gruppen von monoklinometrischen Prismen; *mesitylens. Zink*, $C_9H_9ZnO_2$, ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in Blättchen oder kleinen Nadeln; *mesitylens. Nickel*, $C_9H_9NiO_2$, bildet hellgrüne, schwer lösliche Krusten; *mesitylens. Mangan*, $C_9H_9MnO_2$, fleischfarbige Schuppen. *Mesitylens. Aethyl*, $C_9H_9(C_2H_5)O_2$, durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas erhalten, ist eine farblose, nicht in Wasser aber leicht

(1) In der S. 702 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1866, 610.

Mesitylen und Derivate.

in Alkohol lösliche, eigenthümlich nach Rosenöl riechende Flüssigkeit. Es ist schwerer als Wasser, siedet bei 241° und erstarrt unter 0° krystallinisch. — *Mesitylensäureamid*, $C_9H_9O . NH_2$, erhält man durch gelindes Erwärmen von 1 Mol. Mesitylensäure mit etwas mehr als 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor, Eintragen des Products in concentrirtes wässeriges Ammoniak und Umkrystallisiren des mit verdünntem Ammoniak gewaschenen Krystallbrei's aus siedendem Wasser. Es krystallisirt in zarten Nadeln, schmilzt bei 133°, sublimirt unzersetzt, löst sich schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, in Alkohol wie in Aether und zerfällt mit Alkalien in Ammoniak und mesitylens. Salz. — *Nitromesitylens. Magnesia*, $2 C_9H_8(NO_2)MgO_2 + 11 H_2O$, bildet undeutliche, nicht in Aether, sehr leicht in Alkohol und ziemlich leicht in Wasser lösliche Prismen; *nitromesitylens. Silber*, $C_9H_8(NO_2)AgO_2$, ist ein flockiger, aus siedendem Wasser in Warzen sich absetzender Niederschlag; *nitromesitylens. Natron*, $C_9H_8(NO_2)NaO_2$, ist zerfließlich und krystallisirt aus Alkohol in undeutlichen Prismen. *Nitromesitylens. Aethyl*, $C_9H_8(NO_2)(C_2H_5)O_2$, ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Alkohol in kurzen, bei 72° schmelzenden Prismen. *Amidomesitylensäure*, $C_9H_9(NH_2)O_2$, entsteht beim Erhitzen von Nitromesitylensäure mit Zinn und concentrirter Salzsäure, löst sich nur wenig in Wasser, leicht in heißem Alkohol, in Alkalien wie in Säuren, krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 235° und zersetzt sich in höherer Temperatur. *Salzs. Amidomesitylensäure*, $C_9H_9(NH_2)O_2, HCl$, krystallisirt aus überschüssiger Salzsäure in Nadeln und zerfällt beim Erwärmen der wässerigen Lösung unter Abscheidung von freier Amidomesitylensäure.

A. Holtmeyer (1) untersuchte verschiedene schwefelhaltige Derivate des Mesitylens. *Mesitylenschwefelsäure-*

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 686; Bull. soc. chim. [2] X, 37.

Mesitylen und Derivate.

chlorid, $C_9H_{11}SO_2Cl$, scheidet sich beim Eingiefsen einer erhitzten Mischung von mesitylenschwefels. Natron und Fünffach-Chlorphosphor in kaltes Wasser als bald erstarrendes Oel aus. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt aus letzterem in grofsen keilförmigen Tafeln und schmilzt bei 57°. Mit Natronlauge bildet es mesitylenschwefels. Natron und mit Alkohol ein Oel, wahrscheinlich den Aether der Mesitylenschwefelsäure. — *Mesitylenschweflige Säure*, $C_9H_{12}SO_2$, erhält man durch Eintragen von mit Natriumamalgam zerriebenem Mesitylenschwefelsäurechlorid in ein trockenes Gemisch von Benzol und Toluol, Abgiefsen der Kohlenwasserstoffe nach erfolgter Umsetzung, wiederholtes Behandeln der breiigen Masse mit wenig Wasser und Zersetzen des eingeengten Natronsalzes mit Salzsäure. Die Säure ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich und krystallisirt daraus in zolllangen Nadeln, aus Alkohol in fächerförmigen Nadelanhäufungen. Sie ist luftbeständig und schmilzt bei 98 bis 99°. Das Silbersalz, $C_9H_{11}AgSO_2$, ist ein hellgelber, gallertartiger Niederschlag; das Barytsalz, $C_9H_{11}BaSO_2$, krystallisirt in wasserhaltigen, leicht verwitternden langen Nadeln oder grofsen rhomboëdrischen Tafeln; das Kalksalz bildet leicht lösliche, büschelförmig vereinigte Nadeln; das Kupfersalz dunkelgrüne, dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle; das Bleisalz leicht lösliche lange Nadeln. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid orangegelb, durch salpeters. Quecksilber weifs gefällt. — Das durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Mesitylenschwefelsäurechlorid entstehende *Mesitylenschwefligsäureamid*, $C_9H_{11}SO_2, NH_2$, ist eine weifse, aus Wasser oder Alkohol in langen glasglänzenden Nadeln krystallisirende Masse. Es schmilzt bei 141 bis 142° und verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen. — *Mesitylensulfhydrat*, $C_9H_{12}S$, entsteht leicht beim Behandeln von Mesitylenschwefelsäurechlorid mit Zink und Schwefelsäure und destillirt mit den Wasserdämpfen als eine in der Kälte nicht

erstarrende, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit von dem Siedep. 228 bis 229° und dem spec. Gew. 1,0192. Die Silberverbindung, $C_9H_{11}AgS$, ist ein hellgelber, in heifsem Alhohol löslicher Niederschlag; die Quecksilberverbindung, $C_9H_{11}HgS$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen seideglänzenden Nadeln. Das Mesitylensulfhydrat wird auch durch essigs. Blei, durch Wismuth-, Cadmium- und Palladiumsalze gefällt. — *Mesitylendisulfid*, $(C_9H_{11})_2S_2$, entsteht beim Vermischen von Mesitylensulfhydrat mit Natronlauge. Es bildet hellgelbe glänzende Blättchen oder Tafeln, schmilzt bei 125°, löst sich nicht in Wasser aber in Alkohol, Aether und Benzol. Die nämliche Verbindung bildet sich auch aus dem Sulfhydrat nach und nach in Berührung mit alkoholischem Ammoniak oder einer Lösung von Chlorcalcium.

Mesitylenoxyd.

Mesitylenoxyd (wie es neben Phoron u. s. w. durch Behandlung des Products der Einwirkung von Salzsäure auf trockenes Aceton mit alkoholischer Kalilösung erhalten wird) liefert, nach Holtmeyer (1), mit dem halben Vol. Schwefelsäure gemischt und dann (nach längerem Stehen) destillirt, neben Mesitylen (Siedep. 163 bis 166°) einen bei 193 bis 195° siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{14}$. Mit Brom giebt derselbe die krystallisirbare, bei 196 bis 202° schmelzende Bromverbindung $C_{10}H_{12}Br_2$; mit Salpeterschwefelsäure die in Nadelbüscheln anschiefsende Nitroverbindung $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$, mit concentrirter Schwefelsäure eine Sulfosäure, deren Barytsalz, $C_{10}H_{13}BaSO_3$, in fettglänzenden Nadeln krystallisirt und durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine krystallinische Säure.

Naphtalin und Derivate.

H. Vohl (2) hat einige neue Eigenschaften des Naphtalins so wie die Reindarstellung desselben in gröfserem

(1) Zeitschr. Chem. 1867, 688; Bull. soc. chim. [2] X, 39. — (2) J. pr. Chem. CII, 29; Zeitschr. Chem. 1868, 95; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 138; Chem. Centr. 1868, 68; Bull. soc. chim. [2] IX, 233, 336.

Naphtalin und Derivate.

Mafsstabe beschrieben. Das durch Behandlung mit Säuren und Alkalien so wie durch mehrmalige Rectification gereinigte und ähnlich dem Schwefel in Stangenform gebrachte Naphtalin ist alabasterartig, zerspringt häufig in der warmen Hand und wird beim Reiben mit Seide negativ electrisch. Das spec. Gew. ist = 1,15173 bei 15°, der Schmelzpunkt liegt bei 79°,25, der Siedepunkt bei 217 bis 218°. Das geschmolzene Naphtalin absorbirt viel Luft, welche es beim Erkalten kurz vor dem Erstarren unter Aufbrausen wieder abgiebt. Schwefel, Phosphor, Schwefelarsen, -Zinn und -Antimon werden von siedendem Naphtalin mit Leichtigkeit gelöst und beim Erkalten gröfstentheils krystallinisch wieder abgeschieden. Indig löst sich ebenfalls und bleibt dann beim Behandeln der erkalteten Masse mit Alkohol als feine kupferrothe Nadeln ungelöst. Jod, Quecksilberjodid und -chlorid, arsenige Säure, so wie Bernstein-, Benzoë- und Oxalsäure, lösen sich in siedendem Naphtalin ziemlich leicht. — Bringt man das Naphtalin mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure in Berührung, vermischt mit viel Wasser und verdampft dann den hierbei entstehenden Niederschlag, nach dem Waschen mit verdünntem Weingeist, mit etwas Kalilauge und Schwefelkalium zur Trockne, so löst sich jetzt der Rückstand in Weingeist mit rothvioletter Farbe.

Ueber das schon S. 349 erwähnte Verhalten des Naphtalins zu Jodwasserstoff haben Berthelot's Versuche (1) Folgendes ergeben. — 1) Wird Naphtalin mit 20 Th. gesättigter wässeriger Jodwasserstoffsäure in einer geschlossenen Röhre kurze Zeit auf 280° erhitzt, so verschwindet es unter Bildung einer kohligen Materie und einer im Wesentlichen aus Naphtalinwasserstoff bestehenden Flüssigkeit. Der *Naphtalinwasserstoff*, $C_{10}H_{10}$, ist schwerflüssig, von starkem unangenehmem Geruch und siedet zwischen 200 und

(1) In der S. 342 angeführten Abhandlung. Ausführlich Bull. soc. chim. [2] IX, 284.

Naphtalin und Derivate.

210°. In einer geschlossenen Röhre zum Rothglühen erhitzt zerfällt er zu Naphtalin und Wasserstoff. Mit kalter Salpetersäure bildet er ohne Gasentwickelung eine Lösung, aus welcher Wasser eine Flüssigkeit von Naphtalin- und Nitrobenzolgeruch fällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird er in der Wärme, von rauchender schon in der Kälte unter Bildung einer in Wasser löslichen Sulfosäure gelöst, von Brom unter Entwickelung von Bromwasserstoff angegriffen. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung giebt er keine Fällung. Der Naphtalinwasserstoff ist von kleinen Mengen eines bei 190° siedenden Kohlenwasserstoffs (wahrscheinlich eines zweiten Hydrürs von der Formel $C_{10}H_{12}$) begleitet. — Bei etwas längerer Dauer des Erhitzens mit 20 Th. Säure werden auf 1 Mol. Naphtalin 3 Mol. Jod abgeschieden und es entsteht *Diäthylbenzol,* $C_{10}H_{14}$ (Siedep. zwischen 175 und 180°), und *Aethylbenzol,* C_8H_{10} (Siedep. 135°), in vorwiegender, Benzol nur in geringer Menge. — 3) Erhitzt man das Naphtalin mit 80 Th. gesättigter Jodwasserstoffsäure, so werden auf 1 Mol. Naphtalin 19 bis 20 Aeq. Jod abgeschieden. Hauptproduct der Reaction ist eine bei 155° siedende Flüssigkeit von Citrongeruch und den Eigenschaften des Decylwasserstoffs, $C_{10}H_{22}$; in geringerer Menge treten neben freiem Wasserstoff Octylwasserstoff, Hexylwasserstoff und Aethylwasserstoff auf. Dieselben Producte mit vorwiegendem Octylwasserstoff ergab auch das Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$. — Bei Anwendung von 25 Th. Säure auf 1 Th. Naphtalin entsprach die Reaction der unter 2) und 3) angeführten. Ueberdiefs schied sich kohlige Materie ab und die flüssigen Producte enthielten ein leichtflüchtiges Hydrür, wahrscheinlich Amylwasserstoff, dessen Bildung mit der Abscheidung von Kohle in ähnlichem Zusammenhang zu stehen scheint, wie die des Propylwasserstoffs bei der Reduction des Benzols (S. 346). — Auf Grund dieser Thatsachen und in Uebereinstimmung mit der S. 590 entwickelten Betrachtungsweise drückt Berthelot die Constitution und Sättigungscapacität des Naphtalins

Naphtalin und Derivate.

(welches Er Sich durch die successive Einwirkung von 2 Mol. Acetylen auf 1 Mol. Benzol entstanden denkt) durch die Formel $G_2H_2(G_2H_2\{G_6H_4[-]\})(-)$ aus. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme sieht Er in der Thatsache, dafs der aus dem Naphtalin entstehende Kohlenwasserstoff $G_{10}H_{14}$ (S. 710) bei der Oxydation durch Chromsäure Terephtalsäure (wie die Benzolverbindungen) und nicht Phtalsäure (wie die Naphtalinverbindungen) liefert, und dafs daher dieser Körper, der als ein drittes Naphtalinhydrür, $G_{10}H_8 + 3H_2$, betrachtet werden könnte, nicht der Naphtalinreihe, sondern (als Diäthylbenzol) der Benzolreihe angehört. Die successive Bildung aller im Vorhergehenden und bereits S. 349 namhaft gemachten Producte verdeutlicht die folgende Zusammenstellung :

Naphtalin	$G_{10}H_8$	$= G_2H_2(G_2H_2[G_6H_4])$
Erstes Naphtalinhydrür	$G_{10}H_{10}$	$= G_2H_2(G_2H_2[G_6H_6])$
Zweites Naphtalinhydrür ?	$G_{10}H_{12}$	$= G_2H_2(G_2H_4[G_6H_6])$
Diäthylbenzol	$G_{10}H_{14}$	$= G_2H_4(G_2H_4[G_6H_6])$
Diäthylhexylwasserstoff	$G_{10}H_{22}$	$= G_2H_4(G_2H_4[G_6H_{14}])$
Aethylbenzol und Aethylwasserstoff	G_2H_6	$+ G_2H_4(G_6H_6)$
Aethylhexylwasserstoff und Aethylwasserstoff	G_2H_6	$+ G_2H_4(G_6H_{14})$
Benzol und Aethylwasserstoff	G_2H_6	$+ G_2H_6 + G_6H_6$
Hexylwasserstoff und Aethylwasserstoff	G_2H_6	$+ G_2H_6 + G_6H_{14}$.

F. Lossen (1) untersuchte das Verhalten des Naphtalins gegen verschiedene Oxydationsmittel. Wird Naphtalin mit einer Lösung von übermangans. Kali in der Siedehitze behandelt, so scheidet sich Manganhyperoxyd aus und die alkalische Flüssigkeit (auf welcher reines nicht angegriffenes Naphtalin schwimmt) enthält als Oxydationsproducte nur Phtalsäure, $G_8H_6\Theta_4$, und Kohlensäure. Bei der Einwirkung eines Gemisches von zweifach-chroms. Kali (oder Bleihyperoxyd) und Schwefelsäure bildet sich eben-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 71; Zeitschr. Chem. 1867, 419; Chem. Centr. 1868, 369; Bull. soc. chim. [2] VIII, 342; Phil. Mag. [2] XXXIV, 513.

Naphtalin und Derivate.

falls Phtalsäure (1), neben einem unten näher beschriebenen, in Alkalien löslichen Gemenge A eines braunen und eines rothen Körpers. — Ein Gemisch von gepulvertem Braunstein und (mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnter) Schwefelsäure wirkt beim Erhitzen energisch auf Naphtalin ein. Es entweicht unter starkem Schäumen viel Kohlensäure und das geschmolzene Naphtalin färbt sich intensiv gelbroth und wird zähflüssig. Aus der sauren abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt nun, neben Manganvitriol, ebenfalls Phtalsäure; die zähflüssige ungelöste Masse enthält dagegen neben einem rothen Harz einen als *Dinaphtyl* bezeichneten Kohlenwasserstoff von der Formel $Є_{20}H_{14}$ = $2 Є_{10}H_7$. Man erschöpft die (auch unverändertes Manganhyperoxyd enthaltende) braunrothe Masse wiederholt mit heifsem Alkohol und überläfst die vereinigten rothgelben Auszüge der Abkühlung, wo zuerst das rothe Harz, dann das Dinaphtyl in gelben Warzen sich abscheidet (2). Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle bildet dasselbe schwach gelbliche perlmutterglänzende Blättchen, die nur durch Sublimation farblos werden. Aus Aether, worin es viel leichter als in Alkohol löslich ist, krystallisirt das Dinaphtyl in moosförmigen Anhäufungen, aus Aetheralkohol dagegen in vollständig ausgebildeten Octaëdern. Es löst sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus Benzol in ähnlicher Form wie aus Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 154°, der Siedepunkt höher als der des Quecksilbers. Die Bildung entspricht der Gleichung :

(1) Laurent's *Acide naphtesique* (L. Gmelin's Handb. d. Chem. VII, 8, 26) ist, wie Lossen zeigt, nichts Anderes als Phtalsäure. — Die Phtalsäure schmilzt nach Lossen's Bestimmung bei 184°, das Phtalsäureanhydrid bei 128°; der Siedepunkt des letzteren liegt bei 276°. — (2) In verhältnifsmäfsig geringer Menge läfst sich nach Lossen das Dinaphtyl auch durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Bromnaphtalin, $Є_{10}H_7Br$, in Benzol, oder auf eine Lösung von Chlornaphtalin, $Є_{10}H_7Cl$, in Aether erhalten.

Naphtalin und Derivate.

Naphtalin Dinaphtyl

$$2\,C_{10}H_8 + O = \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\Big\} + H_2O.$$

Dibromdinaphtyl, $C_{20}H_{12}Br_2$, bildet sich am leichtesten, wenn man den Dampf einer abgewogenen Menge von Brom durch auf Glasplatten vertheiltes Dinaphtyl unter einer Glocke absorbiren läfst, die zur Aufnahme des Bromwasserstoffs etwas Wasser enthält. Nach der Absorption des Broms wird das Product mit siedendem Alkohol behandelt und das rückständige weifse Pulver in heifsem Benzol gelöst. Es krystallisirt dann in dünnen monoklinometrischen Prismen, die unzersetzt flüchtig sind, bei 215° schmelzen, sich kaum in Alkohol, etwas mehr in Aether, leicht in siedendem Benzol und in Schwefelkohlenstoff lösen. Durch alkoholische Lösungen von Kali, Cyankalium, Ammoniak, essigs. Kali oder essigs. Silber wird es auch beim Erhitzen auf 180° nicht verändert. In rauchender Salpetersäure löst es sich unter Bildung einer durch Wasser ausfällbaren Nitroverbindung. *Hexabromdinaphtyl*, $C_{20}H_8Br_6$, bildet sich beim Uebergiefsen von Dinaphtyl mit überschüssigem Brom und wird durch Verdampfen der (vorher mit Natronlauge geschüttelten) Lösung in Schwefelkohlenstoff als feste gelbe harzartige Masse erhalten. Es löst sich leicht in Aether und wird aus dieser Lösung durch Alkohol zum grofsen Theil als gelbes Pulver gefällt. Schüttelt man die Lösung in wasserhaltigem Aetheralkohol mit Natriumamalgam, so entsteht, unter Ersatz des Broms durch Wasserstoff, reines Dinaphtyl. *Hexachlordinaphtyl*, $C_{20}H_8Cl_6$, erhält man durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Dinaphtyls in Schwefelkohlenstoff, so lange das Chlor noch absorbirt wird. Die durch Schütteln mit Natronlauge und Wasser gereinigte Lösung hinterläfst dann ebenfalls eine gelbe, harzige, leicht schmelzbare, beim Erhitzen sich zersetzende Masse, welche wie die entsprechende Bromverbindung durch Natriumamalgam in Dinaphtyl sich verwandeln läfst. *Tetranitrodinaphtyl*, $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$, bildet sich beim Eintragen von Dinaphtyl in rauchende Salpetersäure. Beim Vermischen der orange-

Naphtalin und Derivate.

gelben Lösung mit Wasser scheiden sich gelbe Flocken aus, welche aus der heifsen alkoholischen Lösung als ein orange- bis gelborangefarbenes, aus harzartigen Kügelchen bestehendes Pulver sich absetzen. Es schmilzt beim Erhitzen, verpufft dann und liefert bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung eine kleine Menge einer leicht veränderlichen Base, deren Salze mit chroms. Kali sich vorübergehend blau oder violett färben. — Aus dem oben erwähnten, bei der Behandlung von Naphtalin mit chroms. Kali und Schwefelsäure neben Dinaphtyl entstehenden harzartigen Gemenge A läfst sich der braune Körper in folgender Weise abscheiden. Man behandelt das rothe Harz mit siedender Kalilösung, übersättigt das tiefbraune Filtrat mit einer Säure, löst den ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Alkali, fällt mit essigs. Blei und zersetzt die braune, in Wasser vertheilte Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff. Das ausgewaschene Schwefelblei wird mit siedendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol von der Lösung abdestillirt und der Rückstand in Aether aufgenommen. Der Aether hinterläfst jetzt eine hellbraune harzartige Säure, die sich in Alkalien mit tiefbrauner Farbe löst, unter Bildung von unkrystallisirbaren, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Salzen. Die Lösung dieser Salze giebt, wie auch die alkoholische Lösung der Säure, mit Metall- und Erdmetallsalzen braune flockige Niederschläge. Die Analyse der oberhalb 110° schmelzenden Säure entspricht der Formel $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_{4}$; das Silbersalz ist $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{12}\mathrm{Ag}_{2}\mathrm{O}_{4}$; ein aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Bleizucker gefälltes Bleisalz war $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{11}\mathrm{Pb}_{3}\mathrm{O}_{4}$, ein anderes unter Zusatz von Essigsäure dargestelltes $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{12}\mathrm{Pb}_{2}\mathrm{O}_{4}$. Beim Schütteln mit Natriumamalgam entfärbt sich die alkoholische Lösung der Säure, wird aber an der Luft sehr rasch wieder braun; Säuren scheiden aus der entfärbten Lösung farblose Flocken ab. — Schüttelt man die ätherische Lösung der oben erwähnten, neben dem Dinaphtyl entstehenden rothen Harzmasse zuerst mit wässerigem Am-

moniak und dann mit Luft, so scheidet sich ein stickstoffhaltiger, amorpher, rein grüner Körper aus, der sich nicht in Aether oder Alkohol aber leicht in Schwefelkohlenstoff löst. In einer Mischung von Natronlauge, Traubenzucker und Alkohol löst sich der grüne Körper ohne Ammoniakentwickelung zu einer farblosen Flüssigkeit, die an der Luft wieder grün wird, indem sich der ursprüngliche Körper wieder abscheidet.

E. J. Maumené (1) giebt an, durch Erhitzen von Naphtalin (Decilen) mit einem Ueberschufs von Silberoxyd (auf 250°) oder von Kupferoxyd (auf 400°) mehrere neue, schön krystallisirende Kohlenwasserstoffe erhalten zu haben, darunter das *Nonolen*, $Є_9H_6$, das *Octojien*, $Є_8H_6$ und das *Hexahen*, $Є_6H_4$ (2).

Quecksilbernaphtyl.

Quecksilbernaphtyl, $(Є_{10}H_7)_2Hg$, bildet sich nach R. Otto und G. Möries (3) sehr leicht und in reichlicher Menge durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobromnaphtalin :

Monobromnaphtalin				Quecksilbernaphtyl		
$2\,Є_{10}H_7Br$	+	Na_2Hg	=	$(Є_{10}H_7)_2Hg$	+	$2\,NaBr$.

Man erhitzt das nach dem Verfahren von Glaser (4) dargestellte und in dem mehrfachen Vol. zwischen 120 bis 140° siedenden Steinkohlentheeröls gelöste Bromnaphtalin etwa 19 Stunden lang in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr mit teigartigem Natriumamalgam zum Sieden und filtrirt heifs (5), wo das Quecksilbernaphtyl fast vollständig

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 72; Zeitschr. Chem. 1867, 224. — (2) Wir geben diese Namen als Beispiele einer von Maumené (Bull. soc. chim. [2] VII, 73) vorgeschlagenen neuen Bezeichnungsweise der Kohlenwasserstoffe, bezüglich deren weiterer Ausführung wir auf die Abhandlung verweisen. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLVII, 164; vorl. Anz. Zeitschr. Chem. 1867, 377; 1868, 162; Bull. soc. chim. [2] VIII, 266; Phil. Mag. [2] XXXIV, 513. — (4) Jahresber. f. 1865, 562. — (5) Auf dem Filter bleibt hierbei neben Quecksilber und Bromnatrium wenig eines braunen harzartigen, in Schwefelkohlenstoff löslichen und daraus durch Aether oder Alkohol fällbaren Körpers, der mit dem Dinaphtyl (S. 712) identisch zu sein scheint.

Quecksilbernaphtyl. herauskrystallisirt. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff kleine weifse, unter dem Mikroscop als rhombische Säulen mit vierflächiger Zuspitzung erscheinende, geruchlose, luft- und lichtbeständige Krystalle, die sich nicht in Wasser, nur wenig in siedendem Alkohol, kaltem Benzol oder Aether, leichter in heifsem Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol lösen. Es schmilzt bei 243° und liefert bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von wenig Kohle und Quecksilber ein ölartig krystallinisch erstarrendes Destillat. Beim Glühen mit Natronkalk entsteht Naphtalin neben einem anderen, in kanariengelben Blättchen krystallisirenden und bei 133° schmelzenden Kohlenwasserstoff; mit concentrirter Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure erwärmt zerfällt es in Naphtalin und Quecksilberjodid, -bromid oder -chlorid; mit Jod verbindet es sich direct zu *Dijodquecksilbernaphtyl*, $(\mathrm{C_{10}H_7})_2\mathrm{HgJ_2}$, welches sich dann bei weiterem Zusatz von Jod in Jodquecksilber und Jodnaphtalin, $\mathrm{C_{10}H_7J}$, zerlegt. Das Dijodquecksilbernaphtyl erhält man durch Vermischen der Lösungen von Quecksilbernaphtyl und 1 Mol. Jod in Schwefelkohlenstoff, Abdestilliren des letzteren und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heifsem Alkohol. Es bildet atlasglänzende weiche Nadeln oder dendritische Gebilde, die sich am Licht nicht verändern, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heifsem Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen, bei 185° schmelzen und beim Glühen mit Kalk in Naphtalin, Jod und Quecksilberoxyd zerfallen. — Das oben erwähnte Jodnaphtalin, $\mathrm{C_{10}H_7J}$, erhält man, wenn die Lösung des Dijodquecksilbernaphtyls in Schwefelkohlenstoff so lange mit Jod versetzt wird, bis die violette Färbung desselben nicht mehr verschwindet. Die vom ausgeschiedenen Jodquecksilber abfiltrirte Lösung hinterläfst beim Abdestilliren das durch Behandlung mit Jodkaliumlösung und durch Destillation zu reinigende Jodnaphtalin. Es ist ein farbloses, dickliches, in der Kälte nicht erstarrendes Oel, schwerer

Quecksilbernaphtyl.

als Wasser, oberhalb 300° unzersetzt destillirbar, nicht in Wasser aber in jedem Verhältnifs in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Mit Natriumamalgam zerfällt es in Jodnatrium und Naphtalin; mit weingeistigem Kali bei 160° in Jodkalium, Naphtalin und harzartige Producte. — Brom wirkt auf das Quecksilbernaphtyl analog wie Jod ein; es entsteht zunächst eine krystallisirbare Dibromverbindung, welche durch mehr Brom in Bromnaphtalin und Bromquecksilber zerlegt wird. — In Eisessig löst sich das Quecksilbernaphtyl beim Erwärmen mit Leichtigkeit unter Bildung von Naphtalin und einer mit der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_7\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}Hg\Theta$ als *Acetylquecksilberoxynaphtyl* bezeichneten Verbindung :

Quecksilbernaphtyl		Essigsäure		Naphtalin		Acetylquecksilberoxynaphtyl
$\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_7\\ \Theta_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg$	+	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\Theta_{10}H_8$	+	$\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_7\\ \Theta_{10}H_8\end{matrix}\right\}Hg\Theta$.

Man löst das Quecksilbernaphtyl in heifsem überschüssigem Eisessig, vermischt mit viel Wasser und krystallisirt den sich hierbei bildenden weifsen Niederschlag aus heifsem Alkohol um, wo sich Naphtalin abscheidet, während das durch Verdampfen, längeres Erhitzen und Umkrystallisiren zu gewinnende Acetylquecksilberoxynaphtyl gelöst bleibt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Eisessig, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, weniger in Aether, krystallisirt in kleinen, unter dem Mikroscop als platte rhombische Säulen oder als Tafeln erscheinenden Nadeln, schmilzt bei 154° und giebt bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von wenig Kohle ein ölartiges, bald erstarrendes Destillat. Gegen Salzsäure, Jodwasserstoff u. s. w. verhält es sich wie das Quecksilbernaphtyl. Durch Erhitzen mit Wasser auf 140°, durch Jodäthyl (bei 160°), durch Natriumamalgam, Zink, Kupfer, Zinn (bei gewöhnlicher Temperatur) wird das Quecksilbernaphtyl nicht zersetzt, auch verbindet es sich nicht mit Quecksilberchlorid.

Naphtalinschweflige Säure und Sulfobromnaphtalinsäure.

Das aus naphtalinschwefels. Natron und Fünffach-Chlorphosphor dargestellte (1) Sulfonaphtalinchlorür, $C_{10}H_7SO_2Cl$, zerfällt nach Otto und Möries mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung unter Bildung von Naphtalin und schwefliger Säure, während in saurer Flüssigkeit (mit Zink und Schwefelsäure) Naphtylsulfhydrat entsteht. Läfst man das Natriumamalgam auf in reinem Aether gelöstes Sulfonaphtalinchlorür einwirken, so entsteht *naphtalinschweflige Säure*, $C_{10}H_8SO_2$, als dickliches, nur wenig in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether löliches Oel, welches durch Oxydation an der Luft in Naphtalinschwefelsäure und durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure in Naphtylsulfhydrat übergeht. — *Sulfobromnaphtalinsäure* bildet sich leicht beim Auflösen von Monobromnaphtalin in rauchender Schwefelsäure, und ist, aus dem Bleisalz abgeschieden, eine asbestartige, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystallmasse. Das Kali- und Natronsalz, das Kalksalz, $2C_{10}H_6BrCaSO_3 + 3H_2O$, und das Barytsalz, $C_{10}H_6BrBaSO_3 + 2H_2O$, krystallisiren in kleinen, in Wasser und Alkohol löslichen Blättchen; das Bleisalz, $2C_{10}H_6BrPbSO_3 + 1^1/_2H_2O$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche undeutliche Krystalle; das Silbersalz ist ein weifser, in der Siedehitze sich schwärzender Niederschlag. — Behandelt man das flüssig gewordene Gemisch von sulfobromnaphtalins. Natron und Fünffach-Chlorphosphor mit Wasser, so bleibt *Sulfobromnaphtalinchlorür*, $C_{10}H_6BrSO_2Cl$, als gelbliche, terpentinartige, nicht unzersetzt destillirbare Masse, welche sich nicht in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Benzol löst, an feuchter Luft sich allmälig unter Freiwerden von Salzsäure, mit alkoholischer Kalilauge in sulfobromnaphtalins. Salz und Chlorkalium und mit Natriumamalgam in Naphtalin und schweflige Säure zersetzt. Mit Ammoniak bildet es *Sulfobromnaphtalinsäure-*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 417.

amid, $G_{10}H_8BrNS\Theta_2$, welches aus Wasser in Blättchen, aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 195° schmilzt. — Natriumamalgam wirkt auf in Benzol gelöstes Sulfobromnaphtalinchlorür heftig ein, unter Bildung von bromnaphtalinschwefliger Säure, welche aus der wässerigen Lösung des gebildeten Natronsalzes als zähes terpentinähnliches, leicht in reinem Wasser lösliches Oel abgeschieden wird.

Zweiatom. Phenol des Naphtalins.

L. Dusart (1) hat die Ueberführung des Naphtalins in ein zweiatomiges Phenol bewerkstelligt. Erwärmt man 10 Th. Naphtalin mit 25 Th. Schwefelsäure, so bildet sich zuerst Sulfonaphtalinsäure und dann, bei weiterem Erhitzen, bis die Lösung beim Neutralisiren mit kohlens. Natron keinen krystallinischen Niederschlag mehr giebt, Disulfonaphtalinsäure. Neutralisirt man nun das Ganze nach dem Verdünnen mit kohlens. Kali, und behandelt, nach der Abscheidung des meisten schwefels. Kali's durch Krystallisation, die Mutterlauge mit Alkohol, so erhält man beim Verdampfen der alkoholischen Lösung und wiederholtes Umkrystallisiren reines disulfonaphtalins. Kali. Durch Schmelzen mit Kalihydrat zerfallen die disulfonaphtalins. Salze, analog wie die sulfonaphtalins. Salze, unter Bildung von schwefligs. und schwefels. Salz und eines mit dem Kali verbunden bleibenden zweiatomigen Phenols von der Formel $G_{10}H_8\Theta_2$. Aus der Kaliverbindung durch Säuren abgeschieden und von einer theerartigen Substanz durch einmaliges Kochen mit Wasser befreit, schiefst dieser Körper in kleinen rhomboëdrischen, nach Kreosot riechenden Krystallen an. Es ist löslicher in Wasser als das Naphtol und löst sich auch leicht in Aetzkali, indem bei Luftzutritt augenblicklich eine schwarze Färbung entsteht. Nach einiger Zeit scheiden Säuren eine schwarze, bei concentrirter Lösung gallertartige Säure ab.

(1) Compt. rend. LXIV, 859; Bull. soc. chim. [2] VIII, 200; Instit. 1867, 337; Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 124; Zeitschr. Chem. 1867, 301; J. pr. Chem. CIV, 223; Chem. Centr. 1868, 57.

Dinitronaphtol.

C. A. Martius (1) hat Näheres über die Darstellung und die Eigenschaften des schon im Jahresber. f. 1865, 568 erwähnten *Dinitronaphtols*, $G_{10}H_6(N\Theta_2)_2\Theta$, mitgetheilt. Man erhält diesen Körper durch Umwandlung von salzs. Naphtylamin in Diazonaphtol und Kochen des letzteren mit Salpetersäure; die Bildung entspricht den Gleichungen :

$$\underset{\text{Salzs. Naphtylamin}}{G_{10}H_9N, HCl} + NH\Theta_2 = \underset{\text{Salzs. Diazonaphtol}}{G_{10}H_6N_2, HCl} + 2\,H_2\Theta.$$

$$\underset{\text{Salzs. Diazonaphtol}}{G_{10}H_6N_2, HCl} + H_2\Theta = \underset{\text{Naphtol}}{G_{10}H_8\Theta} + N_2 + HCl.$$

$$\underset{\text{Naphtol}}{G_{10}H_8\Theta} + 2\,NH\Theta_3 = \underset{\text{Dinitronaphtol}}{G_{10}H_6(N\Theta_2)_2\Theta} + 2\,H_2\Theta.$$

Man setzt zu einer sauren verdünnten Lösung von salzs. Naphtylamin so lange eine verdünnte Lösung von salpetrigs. Kali, bis eine Probe auf Zusatz von Alkalien einen kirschrothen Niederschlag (von Diazoamidonaphtol) erzeugt. Sobald die Umwandlung des Naphtylamins in Diazonaphtol vollständig eingetreten ist, fügt man die nöthige Menge Salpetersäure zu und erhitzt allmälig zum Sieden. Schon bei etwa 50° beginnt unter Trübung der Flüssigkeit eine heftige Gasentwickelung und es scheidet sich dann Dinitronaphtol als gelbe schaumartige Krystallmasse ab, die durch Auflösen in Ammoniak und Umkrystallisiren des Ammoniaksalzes gereinigt wird. Das Dinitronaphtol ist fast unlöslich in siedendem Wasser und schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es ist mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig und krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln. Von kalter Salpetersäure wird es ohne Zersetzung gelöst; bei fortgesetztem Kochen damit entsteht Oxalsäure und Phtalsäure. Es zersetzt kohlens. Salze unter Entwickelung von Kohlensäure; die Salze sind orange- bis mennigroth gefärbt, in Wasser und theilweise auch in Alkohol

(1) Berl. acad. Ber. 1867, 519; Zeitschr. Chem. 1868, 80; Chem. Centr. 1867, 1010; J. pr. Chem. CII, 442; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 165; Instit. 1868, 96; Bull. soc. chim. [2] X, 51.

Dinitronaphtol.

löslich. Das Ammoniaksalz erhält man durch Vermischen der heifsen ammoniakalischen Lösung der Säure mit concentrirter Salmiaklösung als orangefarbenen Niederschlag, der aus siedendem Wasser in dünnen nadelförmigen Krystallen anschiefst. Das Kalksalz, $Є_{10}H_5(NΘ_2)_2CaΘ + 3H_2Θ$, krystallisirt beim Vermischen der heifsen Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium in langen orangegelben, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln, welche bei 120° unter Verlust des Wassers zinnoberroth werden. Aehnlich verhält sich das Barytsalz und das Strontiansalz. Das Silbersalz, $Є_{10}H_5(NΘ_2)AgΘ$, ist ein zinnoberrother flockiger Niederschlag, aus dessen Lösung in heifsem Ammoniak sich Krystalle der Argentammoniumverbindung abscheiden. Der Aethyläther, $Є_{10}H_5(NΘ_2)_2(Є_2H_5)Θ$, bildet sich beim Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf 100° und krystallisirt aus Alkohol in langen gelben, bei 88° schmelzenden, in Wasser unlöslichen Nadeln. — Das Dinitronaphtol ist einer der schönsten und zugleich ächtesten gelben Farbstoffe; es färbt Wolle und Seide ohne Hülfe einer Beize in allen Schattirungen vom hellen Citronengelb bis tief Goldgelb; mit 1 Kilogrm. des trockenen Natron- oder Kalksalzes (in welcher Form der Farbstoff gegenwärtig in den Handel gebracht wird) lassen sich gegen 200 Kilogrm. Wolle noch in schönem Gelb ausfärben. Das Dinitronaphtol ist isomer mit dem gelben Naphtalinfarbstoff, dessen Darstellung von W. E. Newton (1) in England patentirt wurde. Dieser letztere, von Martius als Dinitronaphtylsäure bezeichnete Farbstoff ist weit löslicher in Alkohol als das Dinitronaphtol und verwandelt sich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine braune harzartige Masse, während aus dem Dinitronaphtol bei gleicher Behandlung die basische Amidoverbindung $Є_{10}H_6(NH_2)_2Θ$ entsteht (2).

(1) Jahresber. f. 1863, 786. — (2) Jahresber. f. 1865, 568.

Phtalsäurechlorid.

Zur Darstellung des Phtalsäurechlorids (1) wird nach G. Wischin (2) ein Gemenge von 1 Aeq. bei 100° getrockneter Phtalsäure und 2 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor nach Beendigung der ersten Reaction noch 5 bis 6 Stunden lang (zur möglichst vollständigen Zersetzung von gebildetem Phtalsäureanhydrid) in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr im Sieden erhalten und das beim Erkalten herauskrystallisirende Anhydrid von Neuem mit Fünffach-Chlorphosphor behandelt. Die Flüssigkeit liefert dann bei der Destillation eine reichliche Menge von Phtalsäurechlorid, $C_8H_4O_2Cl_2$, als stark lichtbrechendes, bei 0° erstarrendes und bei 268° unzersetzt siedendes Liquidum. Durch Wasser und selbst durch wässeriges kohlens. Natron wird es nur langsam zerlegt.

Phtalschwefelsäure.

Die der Bernsteinschwefelsäure, $C_4H_6SO_7$, analog zusammengesetzte *Phtalschwefelsäure*, $C_8H_6SO_7$, bildet sich, nach O. Loew (3), bei längerem Erhitzen eines Gemisches von Phtalsäure mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid auf 100 bis 105° und Stehenlassen des Products an feuchter Luft. Sättigt man nun die wässerige Lösung in der Kälte mit kohlens. Blei, so löst sich phtalschwefels. Blei und aus diesem erhält man durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, Neutralisiren des Filtrats mit kohlens. Baryt und Vermischen der concentrirten Lösung mit Alkohol ein amorphes Barytsalz von der Formel $C_8H_4Ba_2SO_7$. Die wässerigen Lösungen der Phtalschwefelsäure und ihrer Salze zerfallen beim Sieden oder selbst gelindem Verdampfen unter Freiwerden von Schwefelsäure. Keines der Salze ist krystallisirbar; die Säure selbst erstarrt aber im leeren Raum über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 259; Ann. ch. phys. [4] XIII, 478; Bull. soc. chim. [2] IX, 476. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 393. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 257; Zeitschr. Chem. 1867, 735; Chem. Centr. 1868, 544; Bull. soc. chim. [2] IX, 499.

Reten.

Reten, $C_{18}H_{18}$, steht zu dem Cumol in derselben Beziehung, wie Anthracen zu Toluol und Acetylen zu Methylwasserstoff :

Toluol		Anthracen	Cumol		Reten
$2(C_7H_8-H_2)$	=	$C_{14}H_{10}$	$2(C_9H_{12}-H_3)$	=	$C_{18}H_{18}$;

Gleichwohl bildet es sich nach Versuchen von Berthelot (1) nicht bei der Zersetzung des Cumols durch höhere Temperatur. Auch scheint es, wie derselbe Forscher jetzt berichtigt (2), in dem Product der Einwirkung der Wärme auf Acetylen (3) nicht enthalten zu sein.

Flüchtige Oele; Campher; Harze.

Optisches Verhalten verschiedener äth. Oele.

J. Franck (4) so wie J. de Vrij (5) haben über das optische Drehungsvermögen verschiedener ätherischer Oele Mittheilungen gemacht.

Terpentinöl.

Fügt man, nach C. G. Wheeler (6), Terpentinöl zu einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure, so setzt sich eine gelbe klebrige Flüssigkeit ab (wahrscheinlich ein Gemenge von zwei- und dreifach-gechlortem Terpentinöl), während die wässerige Lösung beim Schütteln mit Aether an diesen einen neutralen, syrupartigen Körper abgiebt, der die Zusammensetzung des Dichlorhydrins des Terpentinöls, $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$, hat. Derselbe löst sich etwas in Wasser,

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 231. Die in dieser Mittheilung noch ausführlich besprochene Wirkung der Wärme auf Reten wurde schon im Jahresber. f. 1866, 547 angeführt. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 309. — (3) Jahresber. f. 1866, 516. — (4) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 129; XXIX, 28; Arch. Pharm. [2] CXXXII, 233; Zeitschr. anal. Chem. VI, 486, 488. — (5) Report of the 35. meeting of the Brit. Assoc., Not. and abstr. 40; J. pr. Chem. CI, 505; Chem. Centr. 1868, 303. — (6) Compt. rend. LXV, 1046; Bull. soc. chim. [2] X, 288; Sill. Am. J. [2] XLV, 48; Ann. Ch. Pharm. CXLVI, 173; Zeitschr. Chem. 1868, 170; J. pr. Chem. CV, 46; Chem. Centr. 1868, 247; vorl. Anz. Zeitschr. Chem. 1867, 131.

leicht in Alkohol und Aether, destillirt nicht ohne Zersetzung, wird durch Salpetersäure verharzt und geht durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung in eine Säure über, welche die Zusammensetzung $G_{10}H_{16}O_3$ zu haben scheint.

Terpin. S. W. Johnson (1) erkannte eine krystallinische Substanz, welche in Californien in den Höhlungen eines halbverwesten Fichtenstumpfs (*Pinus ponderosa*) aufgefunden wurde, als Terpin, $G_{10}H_{20}O_2$, H_2O. Die ziemlich grofsen, farblos durchsichtigen Krystalle ergaben bei einer von J. M. Blake (2) vorgenommenen Vergleichung mit künstlichem Terpin Uebereinstimmung in den Winkeln, der Spaltbarkeit und der Lage der optischen Axen, nur zeigten die natürlichen stets hemiëdrische Flächen, die den künstlichen abgingen, und auch entgegengesetztes pyroelectrisches Verhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol verschwanden jedoch auch diese Unterschiede.

Campher. Perret (3) hat den Procefs des Raffinirens des rohen Camphers durch Sublimation beschrieben.

G. Malin (4) fand beim weiteren Verfolg der Angaben von Baubigny (5) über die Einwirkung von Natrium auf Campher, dafs sich beim Eintragen von Kaliumstücken in eine siedende Lösung von Campher in der dreifachen Menge Steinöl unter Bräunung eine weifse breiartige, in Wasser lösliche Masse bildet, welche aus campholsaurem Kali, $G_{10}H_{17}KO_2$ besteht. Das Salz krystallisirt beim Verdunsten der Lösung im leeren Raum in blätterigen Krystallen mit 2 Mol. Wasser. Die durch Salzsäure abge-

(1) Sill. Am. J. [2] XLIII, 200; Zeitschr. Chem. 1867, 352; J. pr. Chem. CI, 504; Chem. Centr. 1867, 863; N. Rep. Pharm. XVI, 765; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 591; Bull. soc. chim. [2] IX, 75. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIII, 202; J. pr. Chem. CI, 504. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 313; Chem. Centr. 1868, 270. — (4) Wiener Acad. Ber. LVI (2. Abth.), 398; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 201; Zeitschr. Chem. 1868, 509; Chem. Centr. 1868, 249; Bull. soc. chim. [2] X, 149; vorläufige Anz. Wien. acad. Anzeiger 1867, 175. — (5) Jahresber. f. 1866, 623.

Campher.

schiedene Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, bildet weiſse, klumpige Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Destillation zu reinigen sind. Malin bestätigt die Angabe Baubigny's, daſs hierbei auch Borneol, $C_{10}H_{18}O$, gebildet wird. Der Nachweis von Cymol, welches neben Camphol entsprechend der Gleichung $2 C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{18}O_2 + C_{10}H_{14}$ aus dem Campher entstehen müſste, gelang nicht.

Trägt man, nach C. G. Wheeler (1), Campher nach und nach in eine ziemlich concentrirte Lösung von unterchloriger Säure ein, so bildet sich *Monochlorcampher*, $C_{10}H_{15}ClO$, der als flüssige, nach einiger Zeit erstarrende Masse zu Boden fällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist derselbe weiſs, undeutlich krystallisirt, von dem Geruch und dem Geschmack des Camphers, kaum löslich in Wasser. Er schmilzt bei 95°, zersetzt sich gegen 200° unter Entwickelung von Salzsäure, wird von Salpetersäure selbst in der Siedehitze schwer angegriffen und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert in concentrirter Schwefelsäure. Aus der alkoholischen Lösung wird durch salpeters. Silber in der Siedehitze Chlorsilber gefällt; mit Ammoniak entsteht bei 121° Salmiak und eine in Wasser lösliche Verbindung und mit alkoholischer Kalilösung bei mehrstündigem Erhitzen mehrere chlorfreie Körper, darunter *Oxycampher*, $C_{10}H_{16}O_2$, der aus Alkohol in weiſsen, bei 137° schmelzenden Nadeln krystallisirt, mit Wasserdämpfen destillirt und ohne Zersetzung sublimirt werden kann und im Geruch wie im Geschmack dem Campher gleicht.

Cantharidin.

A. Fumouze (2) empfiehlt zur Darstellung (und Bestimmung) des Cantharidins die nur in einer Mühle zerriebenen Canthariden wiederholt mit Chloroform auszu-

(1) In der S. 723 angef. Abhandlung. — (2) J. pharm. [5] VI, 161; Zeitschr. Chem. 1868, 122.

Cantharidin. ziehen, die vereinigten Auszüge zu destilliren und den dunkelgrünen Rückstand mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln, wo das Cantharidin ungelöst bleibt. Es wird nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff aus Chloroform umkrystallisirt.

Nach Werner (1) erhält man eine um $^1/_6$ bis $^1/_5$ reichlichere Ausbeute an Cantharidin, wenn man die mit etwa $^1/_{10}$ fein gepulvertem Schwerspath und $^1/_{250}$ verdünnter Schwefelsäure zerriebenen und dann rasch über Chlorcalcium getrockneten Insecten unter Zusatz von $^1/_{32}$ gebranntem Alaun mit Aether auszieht.

G. Dragendorff und E. Masing (2) beschrieben eine gröfsere Anzahl von meist krystallisirbaren, der Formel $G_5H_7M\Theta_3$ entsprechenden Metallverbindungen des Cantharidins. Die Verbindungen mit Alkalimetallen scheiden sich beim Erwärmen des Cantharidins mit einer Lösung des Alkalihydrats krystallinisch ab, die mit den Metallen der alkalischen Erden und den schweren Metallen lassen sich durch Doppelzersetzung der Kaliumverbindung als schwer lösliche, meist krystallinische Niederschläge erhalten. Die meisten der mitgetheilten Analysen und der daraus berechneten Formeln sind unsicher, da sich den schwer löslichen Verbindungen freies Cantharidin beimengt. — Die Canthariden enthalten nach Versuchen von Dragendorff(3) eine kleine Menge eines flüchtigen, bei der Destillation mit Wasser übergehenden Körpers von ähnlicher Wirkung wie die des Cantharidins. Derselbe folgert ferner aus zahlreichen Versuchen über die Wirkung des Cantharidins und

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 710. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 143, 680; Arch. Pharm. [2] CXXXII, 233; CXXXIII, 213; N. Rep. Pharm. XVI, 527; XVII, 417; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 530; Zeitschr. Chem. 1867, 464; 1868, 308; Bull. soc. chim. [2] VIII, 444. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 1; N. Repert. Pharm. XVI, 330, 385; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 348; Zeitschr Chem. 1867, 187; bezüglich der Nachweisung des Cantharidins auch Zeitschr. anal. Chem. VI, 333.

über dessen Nachweisung, dafs dasselbe nicht für alle Thiere giftig sei und dafs es auch auf verschiedene Thiere mit ungleicher Intensität wirke.

Copaivabalsam.

F. A. Flückiger (1) hat die Frage zu beantworten gesucht, ob zwischen dem Copaivabalsam und den daraus zu gewinnenden Säuren eine ähnliche Beziehung bestehe, wie zwischen dem Colophonium und der Abietinsäure. Diese letztere Säure erhält man am bequemsten durch Schütteln von grob gepulvertem Colophonium mit 2 Th. 70procentigem Weingeist, Erwärmen auf 50 bis 60° und Umkrystallisiren des sich bildenden Krystallpulvers aus 3 Th. siedendem Weingeist von der angegebenen Stärke. Auch beim Einleiten von salzs. Gas in die weingeistige Lösung des Colophoniums scheidet sich reine Abietinsäure ab, dagegen entsteht eine andere Säure wenn man das Colophonium mit einem Gemisch von 8 Th. verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,11) und 21 Th. Weingeist (spec. Gew. 0,84) digerirt. Die Abietinsäure erweicht bei 120°, schmilzt bei 135° (in gröfseren Mengen nicht unter 150° und erstarrt dann amorph. — Aus Copaivabalsam lassen sich bei ähnlicher Behandlung keine krystallisirbaren Säuren darstellen. Die wie es scheint in dem Balsam fertig gebildete Copaivasäure erhält man am besten (indessen nur in der Menge von 1 pC.) durch anhaltendes Schütteln des Copaivabalsam mit wenig ($^1/_6$ bis $^1/_{10}$ Vol.) einer concentrirten Lösung von kohlens. Ammoniak und Zersetzung der unteren Schicht mit Essigsäure, wo sich mikroscopische, kugelige Krystalldrusen abscheiden. In gleicher Weise gewinnt man aus Maracaibobalsam die Metacopaivasäure, für welche Strauss (2) die Formel $C_{44}H_{34}O_8$ aufstellt. Der Maracaibobalsam ist rechtsdrehend, der Maranhambal-

(1) J. pr. Chem. CI, 235; Zeitschr. Chem. 1867, 555; N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 129; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 492; Zeitschr. anal. Chem. VI, 489; Bull. soc. chim. [2] IX, 69. — (2) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1865.

sam dagegen linksdrehend, eine Mischung beider in geeigneten Verhältnissen ist optisch unwirksam. — Der Copaivabalsam erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 15 Th. Weingeist zur Lösung, bei 40 bis 70° aber nur das gleiche Gewicht, indem sich beim Erkalten zwei klare Schichten bilden, von welchen die untere die Hauptmenge des Harzes, die obere das ätherische Oel enthält. War dem Balsam Ricinusöl als Verfälschung zugesetzt, so findet sich dieses in der oberen Schicht und läfst sich durch Acroleïnbildung leicht erkennen. Einen Gehalt an Gurgunharz findet man durch Auflösen des Balsams in Benzol und Zufügen von Amylalkohol, wo sich dasselbe in weifsen Flocken abscheidet.

Myrrhe.

Nach Versuchen von E. G. Brückner (1) enthält das Gummiharz der Myrrhe in 100 Th. :

In Wasser lösliche Stoffe (Pflanzenschleim und Arabin)	67,75
In Aether unlösliches Harz	4,81
In Aether lösliches Harz	12,57
In Schwefelkohlenstoff lösliches Harz	14,06
In Weingeist und Wasser lösliche Stoffe	0,43
Unlösliches (Sand, Rinde u. s. w.)	0,38.

Bezüglich der von Brückner ermittelten procentischen Zusammensetzung der Myrrhenharze verweisen wir auf die Abhandlung.

Bernstein.

Runge (2) hat über das Vorkommen und die Gewinnung des Bernsteins im Samlande so wie über dessen Verwerthung Mittheilung gemacht.

L. Barth (3) hat die im Jahresber. f. 1866, 631 erwähnten Versuche über künstliche Harzbildung weiter ausgedehnt. Erhitzt man Terpentin-, Wachholder- oder Lavendelöl 3 bis 4 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge, so läfst sich der verdampften und mit Schwefelsäure übersättigten Lösung mit Aether ein 10 bis 15 pC. des Oels

(1) N. Rep. Pharm. XVI, 76. — (2) Aus der Breslauer Zeitung Nr. 365 (8. Aug.) 1867 in J. pr. Chem. CII, 120. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 508; Bull. soc. chim. [2] IX, 70.

betragendes gelbes Harz entziehen, welches nach wenigen Tagen brüchig und colophoniumartig wird. Campher verändert sich in dieser Weise ebenfalls zum Theil, unter Bildung eines goldgelben, nach längerem Erhitzen auf 100° völlig geruchlosen, weichen und zähen Harzes. Das Terpentinöl- und Lavendelölharz hat die Formel $\text{Є}_{20}H_{30}\text{Θ}_{3}$; das Wachholderöl- und Campherharz die Formel $\text{Є}_{20}H_{30}\text{Θ}_{2}$. Durch schmelzendes Kalihydrat werden diese Harze nur schwierig oxydirt unter Bildung von niedrigeren Gliedern der Fettsäurereihe und von der Camphresinsäure verwandten Körpern.

Farbstoffe. Indig.

Eine Lösung von Indig in Schwefelsäure oder von Indigcarmin in Wasser entfärbt sich, nach C. D. Braun (1), beim Erhitzen mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure. Fügt man nun nach dem Erkalten einige Tropfen einer Lösung von Kupfervitriol oder Kupferchlorid zu und erwärmt, so resultirt eine Flüssigkeit, die beim Schütteln mit Luft blau, nach einigen Secunden aber wieder farblos wird. Das Kupferchlorür führt hierbei das Indigblau unter Zerlegung der Salzsäure und Bildung von Kupferchlorid in Indigweifs über, dieses verwandelt sich durch Sauerstoffaufnahme wieder in Indigblau, welches letztere von Neuem entfärbt wird, so lange überschüssiges Zinnchlorür vorhanden ist. Braun empfiehlt dieses Verhalten zur Erkennung kleiner Mengen von Indig auf Geweben oder im Harn, so wie zur Unterscheidung von Zinnoxydul und Zinnoxyd. — Lackmustinctur färbt sich bei gleicher Behandlung zuerst roth, giebt dann beim Erwärmen einen braunen Niederschlag, und das blafsröthliche, mit einigen Tropfen Kupfer-

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 74; Zeitschr. Chem. 1867, 541; Chem. Centr. 1867, 897.

lösung versetzte Filtrat wird beim Schütteln mit Luft abwechselnd roth und farblos.

Brasilin. Schönbein (1) hat an käuflichem Brasilin die Beobachtung gemacht, dafs die farblose wässerige Lösung desselben mit der rothen Färbung, die sie an der Luft oder beim Schütteln mit Ozoniden (Mangansuperoxyd u. a.) annimmt (2), auch die Eigenschaft erhält, mit goldgelbem Licht zu fluoresciren. Diese Fluorescenz verringert sich allmälig, auch bei vollkommenem Abschlufs der Luft. Durch Zusatz von Säuren wird sie vernichtet und kehrt bei dem Neutralisiren nicht wieder.

Orlean. W. Stein (3) untersuchte Orleanfarbstoff (Bixin), welcher von de Vrij aus den frischen Früchten der *Bixa orellana* durch Behandeln mit alkalischem Wasser und Fällen der Lösung mit Schwefelsäure dargestellt war. Das durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Aether von Bitterstoff und Harz befreite, indessen noch eine geringe Menge (0,7 pC.) Stickstoff enthaltende Bixin löst sich in 25,4 Th. siedendem, in 89 Th. kaltem Alkohol, in 345 Th. Aether, 3435 Th. Schwefelkohlenstoff, in 93,3 Th. Chloroform, so wie in Ammoniak und kohlens. Ammoniak, in ätzenden und kohlens. Alkalien. Die bitter schmeckende, gelbe bis braunrothe alkoholische Lösung wird durch Bleizucker orange, durch Sublimat und essigs. Kupfer braungelb, durch Eisenchlorid braunroth, durch essigs. Thonerde rothgelb, durch Zinnchlorür oder Zinnchlorid auf Zusatz von Ammoniak hochgelb gefällt. Beim Kochen mit Salzsäure scheidet sich, ohne eigentliche Spaltung, ein brauner Körper ab. Wässerige schweflige Säure entfärbt die Lösung in der Siedehitze nur unvollständig; beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht ein schwarzbraunes amorphes Pro-

(1) J. pr. Chem. CII, 167; Zeitschr. Chem. 1868, 188; N. Repert. Pharm. XVII, 390; Bull. soc. chim. [2] X, 294. — Vgl. auch N. Repert. Pharm. XVII, 393 Bemerkungen von Hagenbach. — (2) Auch die honiggelben Krystalle des frisch bereiteten Brasilins färben sich am Licht schnell morgenroth. — (3) J. pr. Chem. CII, 175; Chem. Centr. 1867, 989 und 1868, 812.

duct, mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich tiefblau und mit rauchender Salpetersäure bilden sich Nitroverbindungen. Die Analyse des Bixins entspricht der Formel $C_{15}H_{18}O_4$. Sättigt man die Lösung des Farbstoffs in ganz schwachem Weingeist mit Chlor, so scheidet sich *Chlorbixin*, $C_{15}H_{18}Cl_2O_5$, als weifsliche Trübung aus, welches nach dem Trocknen ein amorphes gelbbraunes, nicht in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether lösliches Pulver bildet. Aufserdem entstehen bei der Einwirkung des Chlors noch andere, an Chlor reichere, in Aether schwerer lösliche Verbindungen. — Durch Wasserstoff im Entstehungsmoment wird das Bixin in saurer oder alkalischer Lösung in einen in Wasser unlöslichen, zu einer bräunlichen amorphen Masse eintrocknenden Körper übergeführt, dessen procentische Zusammensetzung der Formel $C_{30}H_{38}O_7$ entspricht.

Quercitrin und Quercetin.

Fr. Rochleder (1) theilt von A. Kawalier ausgeführte Analysen des Quercitrins mit, welches aus den völlig entwickelten Blättern von *Aesculus Hippocastanum* durch fractionirte Ausfällung mit Bleiessig und Abscheidung aus den Bleisalzen gewonnen war. Die für das bei 100° im leeren Raum (wo der Wassergehalt nur langsam und unvollständig entweicht) getrocknete Quercitrin und das daraus dargestellte Quercetin erhaltenen Zahlen entsprechen den Formeln :

$$\text{Quercitrin}: \begin{cases} C_{33}H_{34}O_{19} = C_{33}H_{30}O_{17} + 2\,H_2O. \\ C_{33}H_{36}O_{20} = C_{33}H_{30}O_{17} + 3\,H_2O. \\ C_{66}H_{70}O_{39} = 2\,C_{33}H_{30}O_{17} + 5\,H_2O. \\ C_{33}H_{32}O_{18} = C_{33}H_{30}O_{17} + H_2O. \end{cases}$$

$$\text{Quercetin}: C_{27}H_{20}O_{13} = C_{27}H_{18}O_{12} + H_2O.$$

Fr. Rochleder (3) hat nachgewiesen, dafs der im Jahresber. f. 1866, 695 erwähnte Farbstoff der Stammrinde des Apfelbaums Quercetin, $C_{27}H_{18}O_{12} + H_2O$, ist. Wird

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 46; Zeitschr. Chem. 1867, 160; Chem. Centr. 1867, 501. — (2) Jahresber. f. 1859, 522. — (3) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 211; Zeitschr. Chem. 1867, 237; J. pr. Chem. C, 247; Chem. Centr. 1867, 502; N. Rep. Pharm. XVI, 687.

Quercitrin und Quercetin.

das wässerige Decoct der Stammrinde so lange mit Bleizucker versetzt, als noch ein in Essigsäure unlöslicher (viel Pectin und wenig Quercetin enthaltender) Niederschlag sich bildet, so erzeugt sich bei weiterer Ausfällung mit Bleizucker gelbes Quercetinbleioxyd und dann mit Bleiessig Anfangs eine gelbe, quercetinhaltige, zuletzt eine weifse Fällung von Phloridzinbleioxyd, die sich auf Zusatz von Ammoniak noch vermehrt. Aus dem letzteren Niederschlag erhält man das Phloridzin leicht in reichlicher Menge durch Entziehung des Bleioxyds mit verdünnter Essigsäure und Umkrystallisiren des ungelöst bleibenden Theils aus ganz verdünntem Weingeist. — In einer weiteren Mittheilung zeigt Rochleder (1), dafs der in der wässerigen Abkochung der Stammrinde des Apfelbaums wie der Rofskastanie durch Bleizucker entstehende Niederschlag in dem in Essigsäure unlöslichen Theil neben Pectinbleioxyd auch etwas citronens. Bleioxyd enthält.

Die Theeblätter enthalten, nach H. Hlasiwetz und G. Malin (2), aufser den von anderen Chemikern nachgewiesenen Bestandtheilen (Caffeïn, Eichengerbsäure, Boheasäure) auch noch Gallussäure, Oxalsäure und Quercetin, welches letztere, wenigstens zum gröfseren Theil, wahrscheinlich als Quercitrin vorhanden ist. Der in einem Theeauszug durch Bleizucker entstehende Niederschlag enthält hauptsächlich Eichengerbsäure, Gallussäure und Oxalsäure; die in dem Filtrat durch Bleiessig entstehende Fällung enthält, neben den eben genannten Säuren, eine gelbe Bleiverbindung, welche bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Kochen des Filtrats mit Schwefelsäure (neben Zucker) Quercetin, $C_{27}H_{18}O_{12}$, liefert. Aus dem Vorkom-

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 140; Zeitschr. Chem. 1867, 671; J. pr. Chem. CII, 103; Chem. Centr. 1867, 972. — (2) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 19; J. pr. Chem. CI, 109; Zeitschr. Chem. 1867, 271; Chem. Centr. 1867, 353; Ann. ch. phys. [4] XII, 471; Bull. soc. chim. [2] IX, 125.

men des Quercetins (oder Quercitrins) im Thee erklärt es sich, warum bei der Oxydation der durch Bleiessig fällbaren Bestandtheile mittelst Kalihydrat etwas Protocatechusäure und Phloroglucin sich bildet.

Rhamnoxanthin.

Nach J. B. Enz (1) erhält man Rhamnoxanthin aus den Beeren und noch besser aus der Rinde von *Rhamnus Frangula*, wenn man dieselben heiſs mit einer Lösung von ätzendem oder kohlens. Alkali behandelt und den filtrirten Auszug mit Salzsäure übersättigt. Der hierbei entstehende Niederschlag giebt nach dem Trocknen an Chloroform das Rhamnoxanthin ab, welches beim Verdunsten der Chloroformlösung als gelbes krystallinisches Pulver zurückbleibt.

Farbstoff des Safrans.

B. Weiss (2) hat über den Safranfarbstoff (Polychroït) Mittheilungen gemacht. Aether entzieht dem bei 100° getrockneten Safran neben Fett und Wachs eine geringe Menge eines ätherischen, schwach gelblich gefärbten Oeles, das den angenehmen süſslichen Geruch des Safrans in hohem Grade besitzt, an der Luft verharzt, in Wasser sich allmälig mit saurer Reaction löst und schon in der Kälte salpeters. Silber reducirt. Digerirt man nun den mit Aether erschöpften Safran mit Wasser, so lösen sich Gummi, Pflanzenschleim, unorganische Salze und Zucker neben dem unveränderten Farbstoff auf und aus dieser Lösung lassen sich Gummi, Pflanzenschleim und Aschenbestandtheile durch Vermischen mit absolutem Alkohol und aus dem Filtrat durch Zusatz von Aether der mit etwas Zucker und Salzen verunreinigte Farbstoff abscheiden. Derselbe bildet einen orangerothen Niederschlag, der über Schwefelsäure zu einer brüchigen, schön rubinrothen, an der Luft zerflieſslichen Masse eintrocknet. Er ist geruchlos, von schwach süſslichem Geschmack, leicht in Wasser und verdünntem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol löslich. Schweflige Säure

(1) Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVI, 106. — (2) J. pr. Chem. CI, 65; Zeitschr. Chem. 1867, 553; Chem. Centr. 1868, 65; Bull. soc. chim. [2] IX, 392.

Farbstoff des Safrans.

ist ohne Einwirkung, mit Schwefelwasserstoff nimmt aber die wässerige Lösung eine gelbbraune Färbung an und durch salpetrige Säure oder Chlor wird sie entfärbt. Durch die Wirkung verdünnter Säuren zerfällt der (von einer kleinen Menge beigemengter Salze und Zucker nicht zu befreiende) Polychroït in einen rothen secundären Farbstoff (Crocin), in Zucker und ein aromatisches Oel von dem characteristischen Geruch des Safrans. Erwärmt man die wässerige Lösung des Polychroïts in einer Retorte unter Einleiten von Wasserstoffgas mit (nicht überschüssig zugesetzter) verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich das Crocin als schön roth gefärbtes Pulver ab, während das ätherische Oel überdestillirt. Das *Crocin* ist nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in verdünnten Alkalien löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether, aus der in Alkalien durch Säuren in purpurrothen Flocken gefällt; durch concentrirte Kalilauge wird es in der Wärme unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine tiefblaue, allmälig violett und braun werdende, mit Salpetersäure eine grüne, dann gelbbraune Färbung. In Wasser vertheiltes Crocin löst sich in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne Bildung von Oxalsäure; durch Chlor wird es entfärbt, schweflige Säure ist ohne Wirkung. Die Analyse des Crocins entspricht der Formel $\mathrm{C_{16}H_{18}O_6}$; die einer orangegelben Bleiverbindung, welche durch Fällung mit Bleizucker in alkoholischer Lösung erhalten wurde, der Formel $\mathrm{C_{16}H_{17}PbO_6}$; die eines rothen, bei der Darstellung des Polychroïts im Aether gelöst bleibenden, dem Crocin sehr ähnlichen Körpers der Formel $\mathrm{C_{16}H_{18}O_6 + \frac{1}{2}H_2O}$. — Das bei der Zersetzung des Polychroïts entstehende, leicht bewegliche flüchtige Oel ist gelb, von dem Geruch des Safrans und dem Siedep. 208 bis 210°. Es mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs, löst sich nicht in Wasser, zersetzt sich aber bei längerer Berührung damit, indem die mit weifsen Häutchen bedeckte Flüssigkeit saure

Reaction annimmt. Kalilauge entwickelt beim Erhitzen unter Zersetzung stechende Dämpfe, alkoholische Kalilösung bewirkt Verharzung; Silberlösung wird, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak, sehr schnell reducirt; mit zweifach-schwefligs. Alkalien verbindet sich das Oel nicht, dagegen färbt es sich mit jodhaltiger Jodkaliumlösung unter Entziehung von Jod braun. Die Analyse entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O$. Von einem Versuch ausgehend, nach welchem aus der Bleiverbindung abgeschiedener Polychroït bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 19,49 pC. Zucker lieferte, berechnet Weiss für den Polychroït vorläufig die Formel $C_{48}H_{60}O_{18}$ und für die Spaltung durch Säuren die Gleichung :

Polychroit		Crocin		Aether. Oel		Zucker
$C_{48}H_{60}O_{18}+H_2O$	=	$2\,C_{16}H_{18}O_6$	+	$C_{10}H_{14}O$	+	$C_6H_{12}O_6$.

Flechtenstoffe.

Zur Darstellung von Orcin und Erythrit aus *Roccella fuciformis* (1) empfiehlt J. Stenhouse (2) die nachstehende Modification des früheren Verfahrens. Die Flechte wird durch kalte Maceration während 20 Minuten mit dünner Kalkmilch in der Art erschöpft, daſs die zweiten und dritten schwächeren Auszüge zur Behandlung frischer Flechte verwendet werden, während der erste, so rasch als möglich durch einen Spitzbeutel von der Flechte getrennte Auszug unmittelbar mit Salzsäure versetzt wird. Das gefällte Erythrin wird durch Decantiren mit Wasser gewaschen, mit einem geringen Ueberschuſs von Kalkmilch in einem Kolben mit langem Condensationsrohr $^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten und das mittelst Kohlensäure oder Schwefelsäure

(1) Stenhouse erklärt die scheinbaren Differenzen der von Ihm früher (Jahresber. f. 1847/48, 750; f. 1849, 458) und der von Hesse (Jahresber. f. 1866, 656) erhaltenen Resultate dadurch, daſs die von Ihm untersuchte Flechte *Roccella tinctoria*, Hesse's Limaflechte aber *Roccella fuciformis* war. Stenhouse überzeugte sich ferner von der Identität der Alpha- und Betaorsellinsäure mit der Lecanorsäure. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 221; Zeitschr. Chem. 1867, 323; J. pr. Chem. CI, 399; Chem. Centr. 1867, 635.

Flechtenstoffe.

vom Kalküberschufs befreite Filtrat fast zur Trockne verdampft. Dem Rückstand entzieht man durch wiederholte heifse Digestion mit Benzol (Siedep. 110 bis 150°) das Orcin, welches beim Schütteln mit wenig Wasser von diesem wieder aufgenommen und durch Verdampfen gewonnen wird. Der in Benzol unlösliche Theil giebt an siedendes Wasser den Erythrit ab, welcher durch Waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen ist. — In Berührung mit Chlorschwefel verwandelt sich das Orcin, unter Entwickelung von Salzsäure, in eine schwefelgelbe amorphe Verbindung, welche sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff, wohl aber, unter theilweiser Zersetzung, in Alkalien löst. — *Orsellins. Aethyl* erhält man am besten durch mehrstündige Digestion von Erythrin mit 8 Th. absolutem Alkohol, Abdestilliren, Auskochen des zähen (aus orsellins. Aethyl, Pikroerythrin und Harz bestehenden) Rückstandes zuerst mit Wasser und dann des Auskrystallisirenden mit Benzol, in welchem letzteren das orsellins. Aethyl sich leicht löst und daraus in Krystallen anschiefst. — *Dijodorsellins. Aethyl*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{J}_2\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_5\text{J}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_4$, bildet sich beim Vermischen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von orsellins. Aethyl mit einer zur Fällung der ganzen Menge unzureichenden, sehr verdünnten und einen Ueberschufs an Jod enthaltenden Lösung von Chlorjod. Bildet nach dem Waschen mit kaltem Wasser und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Weingeist kleine, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und heifsem Weingeist, wenig in siedendem Wasser lösliche Nadeln, welche oberhalb 100° schmelzen und unter Freiwerden von Jod sich zersetzen. *Dijodorsellins. Methyl*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{J}_2\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_5\text{J}_2(\text{CH}_3)\text{O}_4$, wird mittelst orsellins. Methyl und Chlorjod in derselben Weise erhalten und krystallisirt ebenfalls in Nadeln. — Zur Ermittelung des Gehalts an farbstoffgebender Substanz zieht Stenhouse die Flechte mit verdünnter Natronlauge (statt

der früher (1) angewendeten Kalkmilch) aus und vermischt dann den Auszug mit einer Lösung von unterchlorigs. Natron von bekannter Stärke, bis keine rothe Färbung mehr eintritt.

Orcin.

V. de Luynes und A. Lionet (2) haben durch Einwirkung der Jodverbindungen von Alkoholradicalen auf krystallisirtes Orcin die nachstehenden substituirten Formen des Orcins erhalten. Beim Erhitzen von gleichen Aequivalenten des Alkoholjodürs und des Orcins bilden sich :

Methylorcin	Aethylorcin	Amylorcin
$\Theta_7H_7(\Theta H_3)\Theta_2$	$\Theta_7H_7(\Theta_2H_5)\Theta_2$	$\Theta_7H_7(\Theta_5H_{11})\Theta_2$.

Die beiden ersten Körper sind syrupartige Flüssigkeiten, das Amylorcin krystallisirt in Nadeln. Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Aeq. Orcin, 2 Aeq. des Jodürs und Kali entstehen :

Diäthylorcin	Diamylorcin
$\Theta_7H_6(\Theta_2H_5)_2\Theta_2$	$\Theta_7H_6(\Theta_5H_{11})_2\Theta_2$.

Beide Verbindungen sind syrupartig; das Diäthylorcin destillirt unzersetzt zwischen 240 und 250°. Läfst man endlich einen grofsen Ueberschufs des Jodürs neben Kali auf Orcin einwirken, so erhält man :

Trimethylorcin	Triäthylorcin	Triamylorcin
$\Theta_7H_5(\Theta H_3)_3\Theta_2$	$\Theta_7H_5(\Theta_2H_5)_3\Theta_2$	$\Theta_7H_5(\Theta_5H_{11})_3\Theta_2$.

Das Trimethylorcin ist flüssig und siedet ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei etwa 250°, das Triäthylorcin bei 265°. Aus keiner dieser Verbindungen liefs sich bis jetzt das Orcin und der entsprechende Alkohol regeneriren. Bei der Behandlung von Diacetylorcin (3) mit Natriumalkoholat bildet sich, neben Natronhydrat und Essigäther, ein in Wasser löslicher Körper, der kein Orcin zu sein scheint.

(1) Jahresber. f. 1847/48, 756. — (2) Compt. rend. LXV, 213; Bull. soc. chim. [2] VIII, 351; Ann. Ch. Pharm. CXLV, 64; Zeitschr. Chem. 1867, 561; J. pr. Chem. CIII, 447; Chem. Centr. 1868, 285. — (3) Jahresber. f. 1865, 598.

Chlorophyll.

M. Micheli (1) beschreibt Versuche über das Verhalten des grünen alkoholischen Auszugs der Blätter verschiedener Gramineen gegen Säuren und andere Agentien, die indessen keinen bestimmteren Aufschlufs über die Constitution des Chlorophylls geben.

Ch. R. C. Tichborne (2) giebt eine Beschreibung und Zeichnung der Absorptionsspectren des Chlorophylls, wie sie mit den alkoholischen Auszügen der Blätter verschiedener Pflanzen beobachtet werden.

Holzfaser, Stärkmehl, Zucker, Glucoside u. s. w. Glycolignose. (Tannenholz.)

In einer Arbeit über die Constitution des Tannenholzes, welche sich der früheren (3) über die steinartigen Concretionen der Birnen anschliefst, kommt J. Erdmann (4) zu dem Resultat, dafs das mit verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether erschöpfte Holz von *Pinus Abies* eine (nach Abzug von etwas Asche) der Formel $Є_{30}H_{46}Θ_{21}$ entsprechende Zusammensetzung habe. Er bezeichnet das so gereinigte Holz als *Glycolignose.* Dieselbe ist gelblichweifs und unlöslich in allen Lösungsmitteln; selbst von Kupferoxydammoniak werden nur Spuren von Cellulose aufgenommen, welches Verhalten Erdmann als einen Beweis betrachtet, dafs die primitive Cellulose im Tannenholz wie in den Concretionen mit einem anderen Körper chemisch verbunden ist, da freie und reine Zellsubstanz durch Kupferoxydammoniak gelöst wird. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Tannenholz zersetzt, indem neben Traubenzucker 60 bis 65 pC. eines unlöslichen, als *Lignose* bezeichneten Körpers von der Formel $Є_{18}H_{26}Θ_{11}$ entstehen :

$$\underset{\text{Glycolignose}}{Є_{30}H_{46}Θ_{21}} + 2H_2Θ = \underset{\text{Zucker}}{2Є_6H_{12}Θ_6} + \underset{\text{Lignose}}{Є_{18}H_{26}Θ_{11}}.$$

(1) N. Arch. ph. nat. XXIX, 5. — (2) Laborat. I, 192. — (3) Jahresber. f. 1866, 672. — (4) Ann. Ch. Pharm. Suppl. V, 223; Zeitschr. Chem. 1868, 155; Chem. Centr. 1868, 395; Bull. soc. chim. [2] X, 295.

Das mit Salzsäure behandelte Tannenholz ist röthlichgelb, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und auch von Kupferoxydammoniak werden nur geringe Mengen von Cellulose aufgenommen. Die bei der Behandlung mit Salzsäure entstandene Lignose hinterläfst beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Cellulose. Ein Versuch, auf diese Weise die Menge der Cellulose in der Glycolignose zu bestimmen, ergab nach 10 mal wiederholtem halbstündigem Kochen derselben mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., die mit 16 Vol. Wasser verdünnt war, einen als Cellulose betrachteten Rückstand, welcher nach der Behandlung mit heifsem Ammoniak, Wasser und Alkohol und Trocknen bei 100° 42,60 pC. (ber. 43,67) betrug. — Beim Schmelzen der Glycolignose mit 2 Th. Kalihydrat, bis die Gasentwickelung nahezu beendet ist, bildet sich neben Essigsäure und etwas Bernsteinsäure ein noch näher zu untersuchender, dem Brenzcatechin und der Protocatechusäure nahe stehender Körper. Mit Lignose oder mit Glycodrupose entstehen dieselben Producte, aber nicht mit reiner Cellulose, wie man sie durch wiederholtes Auskochen des Tannenholzes mit Salpetersäure erhält. Die Cellulose ist als rein zu betrachten, wenn der (nach jedesmaliger Behandlung mit Salpetersäure mit verdünntem Ammoniak und Wasser ausgewaschene) Rückstand die Säure bei erneutem Kochen nicht mehr färbt. — Erdmann folgert aus den vorstehenden Beobachtungen, dafs die Celluloseverbindungen (Glycolignose und Glycodrupose) zunächst eine zuckerbildende Gruppe enthielten, welche durch die Spaltung mit Salzsäure austrete; dann eine aromatische Gruppe, welche mit der Cellulose nach der Behandlung mit Salzsäure noch verbunden sei und schliefslich die Gruppe der primitiven Cellulose. Er ist weiter der Ansicht, dafs die im Harn der Pflanzenfresser auftretende Hippursäure aus der aromatischen Gruppe der Cuticularsubstanz stamme, und überzeugte sich, dafs die mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Aether erschöpfte Rohfaser von Heu oder

Glycolignose. (Tannenholz.)

Stroh beim Schmelzen mit Kalihydrat ebenfalls Brenzcatechinkörper liefert.

Humus (Xylinsäure). Nach J. Lefort (1) enthält das an der Luft zersetzte Holz von alten Eichen-, Ulmen- und Weidenstämmen neben unveränderter Cellulose, harzartigen Materien, Huminkörpern und Salzen eine eigenthümliche Säure, die *Xylinsäure*. Zu ihrer Darstellung wird das mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschene faule Holz bei Luftabschlufs mit kalihaltigem Wasser behandelt, die braune Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt und der nochmals aus der alkalischen Lösung abgeschiedene und mit warmem Wasser gewaschene Niederschlag nach dem Trocknen mit Alkohol und Aether behandelt. Die so gewonnene Säure ist eine geruch- und geschmacklose harte schwarze Masse, welche sich nur wenig in Wasser, nicht in Alkohol und Aether aber leicht in Alkalien löst. Die alkalischen Salze sind amorph, braun oder röthlich, die Salze mit alkalischen Erden oder Metalloxyden sind unlöslich. Für die Säure giebt Lefort die Formel $C_{24}H_{14}O_{16} + HO$; eine entsprechende Zusammensetzung wurde für die Baryt- und Kalkverbindung gefunden.

Stärkmehl. O. Philipp (2) hat nachgewiesen, dafs bei der Behandlung von Stärkmehl mit verdünnter Schwefelsäure Dextrin und Traubenzucker nicht in einem constanten Verhältnifs gebildet werden, wie diefs Musculus (3) annimmt, sondern dafs dieses Verhältnifs von der Menge der angewendeten Säure abhängig ist. Mit der Menge der letzteren nimmt auch bei sonst gleichen Bedingungen die Menge des gebildeten Traubenzuckers zu.

Levulin. G. Ville und Joulie (4) fanden in dem Saft der

(1) Compt. rend. LXIV, 1235; J. pharm. [4] VI, 5; Bull. soc. chim. [2] VIII, 373; Zeitschr. Chem. 1867, 669; Chem. Centr. 1868, 430. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 400; Zeitschr. anal. Chem. VI, 471; Bull. soc. chim. [2] VIII, 363. — (3) Jahresber. f. 1860, 502; f. 1865, 597. — (4) Aus dem Moniteur scientifique 1866, 836 in Bull. soc. chim. [2] VII, 262.

Topinambour-Knollen (*Helianthus tuberosus*) eine durch mehrmalige Behandlung mit Alkohol abscheidbare, dem Dextrin ähnliche und als *Levulin* bezeichnete Substanz. Dieselbe schmeckt süfslich, löst sich in Wasser, reducirt alkalische Kupferoxydlösung erst nach dem Kochen mit Säuren, ist optisch inactiv, wird aber durch Einwirkung von Salzsäure stark linksdrehend.

Glycogen.

G. Bizio (1) überzeugte sich, dafs die von Ihm (2) in den Mollusken aufgefundene stärkmehlartige Substanz wirklich Glycogen ist. Läfst man dasselbe nach der Fällung durch Alkohol langsam an der Luft trocknen, so ballt es sich zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse zusammen. Durch rasches Trocknen erhält man es pulverig. In Berührung mit Eiweifs oder Caseïn geht es nur sehr langsam in Milchsäuregährung über. Die Zusammensetzung entspricht, bei 100° oder im leeren Raum getrocknet, der Formel $G_6H_{10}O_5$; lufttrocken hat es die Formel $G_{12}H_{22}O_{11}$. Die durch Fällung mit Bleiessig erhaltene Bleiverbindung hat die Zusammensetzung $G_6H_9PbO_5$.

Zucker.

Rohrzucker so wie auch Stärkmehl, Gummi oder Milchzucker werden, nach O. Loew (3), beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 170° vollständig zersetzt, unter Ausscheidung von Kohle und Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure und etwas Huminsubstanz. Wird der Zucker mit Alkohol auf dieselbe Temperatur erhitzt, so tritt keine Zersetzung ein und eben so bildet sich beim Erhitzen von Zucker mit Barytwasser nur in Nadeln anschiefsender Zuckerbaryt.

J. Boussingault (4) hat bei Versuchen über die Gährung der Steinfrüchte (vgl. den Bericht über technische

(1) Compt. rend. LXV, 175; Bull. soc. chim. [2] VIII, 442; Zeitschr. Chem. 1867, 606; J. pr. Chem. CIII, 319. — (2) Jahresber. f. 1865, 752. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIII, 371; Zeitschr. Chem. 1867, 510; Bull. soc. chim. [2] VIII, 425; N. Arch. phys. nat. XXX, 181. — (4) Ann. ch. phys. [4] VIII, 231.

Chemie) constatirt, dafs die schwarzen zur Bereitung des Kirschenwassers dienenden Kirschen eine süfse Substanz enthalten, welche sich gegen weins. Kupferoxydkali wie Traubenzucker verhält, aber nicht gährungsfähig ist und sich daher im vergohrenen Saft wieder findet. Diese bis jetzt nicht genauer untersuchte Substanz kann dem zum Syrup verdampften Gährungsproduct durch Alkohol entzogen werden und bleibt nach dem Verdunsten des Auszugs krystallinisch und mit dem süfsen Geschmack des Fruchtzuckers zurück. Das Fleisch der Mirabellen, Zwetschen und Pflaumen enthält eine durch Säuren invertirbare Substanz, welche Gummi zu sein scheint und bei der Gährung wenigstens theilweise verschwindet (1).

Gährung, Fermente.

W. Bucholz (2) hat durch Versuche über den Einflufs der Phenylsäure auf Gährungsprocesse die bekannte Thatsache bestätigt, dafs die alkoholische und die Milchsäuregährung, die Wirkung des Speichels und der Diastase auf Stärkmehl, die des Myrosins auf myrons. Kali und des Emulsins auf Amygdalin je nach der angewendeten Menge der Phenylsäure geschwächt oder ganz verhindert werden. Da es Ihm nicht gelang, in der Milch Pilze oder Infusorien nachzuweisen, wenn sie mit wenig Phenylsäure (1 Th. auf 300 Th. Milch) versetzt worden war, wiewohl in diesem Falle die Säuerung noch langsam eintrat (3), so schliefst Er, dafs die Gährungsprocesse nicht von der Entwickelung von Organismen, sondern von einem in denselben enthaltenen oder gleichzeitig gebildeten chemischen Ferment (auf welches die Phenylsäure später als auf die Organismen einwirke) abhängig sind.

(1) Boussingault bestätigt die bekannte Thatsache, dafs das Gummi des Pflaumenbaums Glucose enthält und durch Erhitzen mit verdünnten Säuren noch beträchtliche Mengen von Glucose (wohl Galactose) liefert. Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., VII, 1. Abth., 649. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 627, 686. — (3) Bei Anwendung von 1 Th. Phenylsäure auf 600 Th. Milch erfolgte die Säuerung mit den normalen Erscheinungen; mit 1 Th. Phenylsäure auf 150 bis 200 Th. Milch blieb diese nach 4 Wochen noch unverändert.

Die vibrirenden Körperchen *(pébrine)* der Seidenraupenkrankheit wirken nach A. Bechamp (1) als Ferment. Rohrzucker wird bei längerer Berührung damit in kreosothaltiger Lösung zum Theil in Invertzucker, zum Theil in Alkohol, Essigsäure und eine nicht flüchtige Säure (Milchsäure) umgewandelt (2).

Hefe. Base aus derselben.

J. Oser (3) hat in einer vorläufigen Mittheilung über eine organische Base berichtet, welche sich bei der Gährung von Zuckerlösungen mit Hefe (4) bildet und die Er nach fol-

(1) Compt. rend. LXIV, 231. — (2) Die vibrirenden Körperchen der Seidenraupe enthalten nach einer weiteren Angabe von Béchamp (Compt. rend. LXV, 42) Cellulose. Sie lösen sich, nach der Entfernung von stickstoffhaltiger Materie durch siedende Kalilauge, in concentrirter Schwefelsäure ohne merkliche Färbung und die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit enthält nach einstündigem Sieden Zucker. — (3) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 489; im Auszug Wien. acad. Anz. 1867, 209; J. pr. Chem. CIII, 192; Zeitschr. Chem. 1868, 317, 572; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 440; Bull. soc. chim. [2] X, 295. — (4) Bezüglich der Natur der Hefe ist hier noch eine Notiz von Th. Bail (J. pr. Chem. CI, 47; Chem. Centr. 1867, 751) namhaft zu machen, worin Derselbe an früher von Ihm ausgeführte Versuche erinnert, die in der Regensburger Flora für 1857 und in dem amtlichen Bericht der 35. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte (Königsberg 1860) beschrieben aber nicht in diesen Bericht übergegangen sind und durch welche Er nachwies, daſs die gährungsfähigen Flüssigkeiten den Keimungsproceſs vieler Pilze in Hefenbildung umwandeln und daſs die Hefenzellen daher nicht Organismen sui generis sind. Auch hatte Er (Verhandl. der K. Leopoldino-Carolinischen Academie XXVIII. Band) gezeigt, daſs die Weinhefe hauptsächlich aus dem Keimungsproduct der auf den Weintrauben lebenden *Botrytis acinorum Pers.* besteht. Bail führt nun noch an, daſs bei dem Brauen des Danziger Jopenbieres keine Hefe angewendet wird, sondern die Würze in offenen Gefäſsen der Luft ausgesetzt bleibt, wo sie sich mit einer dicken Kruste von Penicillium bedeckt, die später untersinkt und die Gährung einleitet. — In Bezug auf spontane Zeugung und Verwandtes führen wir hier folgende Untersuchungen an. J. Wyman (Sill. Am. J. [2] XLIV. 152) beobachtete die Bildung von Infusorien (Bacterium-, Monas- und Vibrioarten, nicht aber von gewimperten Formen) immer, wenn eine Lösung organischer Substanzen (Zucker und Fleisch, Fleischsaft, Mehl mit Wasser) nicht über vier Stunden zum Sieden erhitzt worden war, und zwar sowohl wenn die ausgekochte Flüssigkeit unter Zutritt von ausgeglühter Luft erkaltete, bevor das Gefäſs zu-

Hefe.; Base aus derselben.

gendem Verfahren isolirte. Die alkoholische, aus 50 Pfund reinstem Rohrzucker unter Zusatz von ausgewaschener

geschmolzen wurde, als auch wenn das Erhitzen in einem zugeschmolzenen Kolben (durch Eintauchen in ein Wasserbad) stattfand. Nach längerem, 5 bis 6 stündigem Kochen traten dagegen keine Organismen mehr auf. Der Nachweis, dafs die Infusorien durch siedendes Wasser oder kürzeres Erhitzen zum Sieden getödtet werden, der um so nöthiger erscheint, als nach einer von Wyman gegebenen Zusammenstellung älterer Beobachtungen pflanzliches Leben (niederer Algen) noch in Wasser von 98° möglich ist, gelang diesem Forscher nicht mit Sicherheit, wiewohl Er beobachtete, dafs sie schon in Wasser von 57 bis 58° ihre Bewegungsfähigkeit verlieren (vgl. Jahresber. f. 1865, 604). Er scheint daher auch das Resultat Seiner Versuche nicht als Beweis für die spontane Zeugung aus organischen Substanzen (Heterogenie) zu betrachten. — Auch A. Donné (Compt. rend. LXIV, 47, 602) hat weitere Mittheilung über denselben Gegenstand gemacht (vgl. Jahresber. f. 1866, 672). Durchbohrt man die Schale eines Hühnerei's mit einem vorläufig ausgeglühten Stilet, das bis in den Dotter eingeführt wird, läfst man etwa $^1/_8$ des Inhaltes ausfliefsen und verschliefst man die Oeffnung, nachdem der leere Raum durch kochendes destillirtes Wasser ausgefüllt worden ist, mit einem Wachspfropf, so enthält das Ei nach einigen Tagen zahllose Vibrionen. Füllt man dagegen ein solches Ei, ohne es zu öffnen, mit Wasser und Luft in der Weise, dafs man es, nachdem der Inhalt durch kräftiges Schütteln gemischt wurde, in einem Gefäfs mit Wasser unter den Recipienten der Luftpumpe bringt, einige Zeit im Vacuum läfst (wo sich die Schale sogleich mit einer Hülle von Luftbläschen bedeckt) und nun entweder unter Wasser oder frei der Luft aussetzt, so geht der Inhalt bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, rascher in der Wärme, in Fäulnifs über, ohne dafs sich eine Spur von lebendigen Organismen in demselben nachweisen läfst, während sich das umgebende, in zwei bis drei Tagen trübe werdende Wasser mit Monaden und Vibrionen erfüllt. Donné schliefst, dafs bei der ersten Art des Versuchs die Erzeugung der Organismen durch von Aufsen zugeführte Keime veranlafst wurde und dafs die Heterogenie für jetzt eine unberechtigte Hypothese bleibt. — Uebrigens ist daran zu erinnern, dafs nach Pasteur's Beobachtungen (Jahresber. f. 1863, 578) auch der Eintritt der Fäulnifs die Entwickelung von Infusorien voraussetzt. — J. Lemaire (J. pharm. [5] 249, 321) machte Mittheilung darüber, dafs sich an der Oberfläche des menschlichen Körpers und in der Mundhöhle Sporen und Keime ansammeln und bei mangelnder Reinlichkeit anhäufen, welche durch die Ausdünstung und Ausathmung wieder in der umgebenden Luft verbreitet werden. Die Luft geschlossener Schlafzimmer ist daher mit Keimen gefüllt (während die äufsere Luft davon fast vollkommen frei sein kann) und das in einem solchen Raum durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Wasser enthält

Hefe. Base aus derselben.

Prefshefe erhaltene Flüssigkeit wurde bis zur dicklichen Consistenz verdampft, mit Salzsäure versetzt, mit einer Lösung von metawolframs. Natron in der Kälte gefällt und der sich gut absetzende Niederschlag (heifs gefällt ist derselbe nicht filtrirbar) nach dem Auswaschen mit Barytwasser zerlegt. Das die Basis enthaltende Filtrat wurde nebst den Waschwassern im Vacuum zur Trockene verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und der noch vorhandene Baryt durch Kohlensäure abgeschieden, worauf nach abermaligem Eindunsten die Base mit kohlens. Baryt gemengt zurückblieb und durch Wasser ausgezogen werden konnte. Die salzs. Lösung derselben hinterläfst im Vacuum eine brennend und bitter schmeckende Masse, die sich an der Luft bräunt und beim Erhitzen der Lösung unter Bildung harziger brauner Tropfen zersetzt wird. Platinchlorid und Goldchlorid erzeugen in der Lösung flockige gelbe, beim Erhitzen leicht zersetzbare Niederschläge, von welchen das Golddoppelsalz leichter rein erhalten wird. Die Analyse desselben ergab für die freie Base die Formel $G_{13}H_{20}N_4$. — Oser nimmt an, dafs diese Base aus der Hefe entsteht (in welcher sie nach einem besonderen Versuch nicht präexistirt) und dafs sie sich daher bei der Gährung zuckeriger Lösungen überhaupt bilden und nach der Destillation im Rückstand bleiben mufs. Doch scheint ihre Reindarstellung aus Branntweinschlempe schwierig zu sein und in älteren Weinen ist sie ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen vielleicht nicht mehr oder nur in sehr geringer Menge enthalten (vgl. S. 491). Die ganze Ausbeute bei der angegebenen Darstellung betrug nur etwa 5 Grm. des salzs. Salzes.

dieselben ebenfalls und schon nach wenigen Stunden Infusorien in grofser Zahl. Die organische Substanz, welche sich in dem über Sümpfen, in Hospitälern und andern Infectionsherden verdichteten Wasser abscheidet, besteht nach Lemaire ebenfalls nur aus Infusorien, welche nach Ihm das wesentliche Agens der Miasmen sind. Die ausgeathmete Luft enthält dagegen, wenn die Mundhöhle frisch und vollkommen gereinigt war, keine stickstoffhaltige, der Fäulnifs fähige Substanz.

Auch im Bier ist nach einer gleichfalls vorläufigen Mittheilung von J. C. Lermer (1) eine geringe Menge einer nichtflüchtigen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Base enthalten, die durch Behandlung des Bierextractes mit kalihaltigem Alkohol, Destilliren des Auszugs, Mischen des Rückstandes mit Wasser zur Abscheidung von Harz, Fällen der klaren (angesäuerten?) wässerigen Lösung mit Phosphormolybdänsäure, Zerreiben des gewaschenen grünlichgelben Niederschlags mit Magnesia und Ausziehen der trockenen Mischung mit Aether isolirt werden kann. Die freie Base ist fest, amorph, hygroscopisch, von bitterem Geschmack und schwach alkalischer Reaction.

Gallussäuregährung.

Nach Ph. van Tieghem (2) zersetzt sich die Gerbsäure weder bei Luftabschlufs noch bei alleiniger Berührung mit der Luft, wohl aber wenn sich das Mycelium einer Mucedinee in der Lösung entwickelt. Die Bildung der Gallussäure in einer Gerbsäurelösung wird namentlich durch die Entwickelung der Sporen zweier Pilze (*Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*) unter gleichzeitigem Luftzutritt bedingt. Unter diesen Umständen und wenn der Pilz im Innern der Lösung sich entwickelt, erhält man (neben geringen und wechselnden Quantitäten von Zucker) schon in einigen Tagen die theoretische Menge von Gallussäure. Breitet sich der Pilz dagegen auf der Oberfläche als dicke fructificirende Schicht aus, so wird die Gerbsäure unter Bildung von Kohlensäure völlig oxydirt, so dafs nach einigen Tagen die Lösung nur geringe Mengen von Gallussäure und Zucker enthält. Die Gerbsäure bleibt umgekehrt ganz unverändert, wenn die im leeren Raum von gelöstem Sauerstoff befreite Lösung für sich oder in Berührung mit einer grofsen Menge des Myceliums in mit Kohlensäure gefüllten Flaschen aufbewahrt wird.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 159; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 442. — (2) Compt. rend. LXV, 1091; Zeitschr. Chem. 1868, 222; Chem. Centr. 1868, 301; Bull. soc. chim. [2] X, 152.

Gummi des Roggenmehls.

Neben den früher (1) beschriebenen Proteïnkörpern findet sich in den Roggensamen nach H. Ritthausen (2) auch ein in Weingeist lösliches Gummi, so wie Cholesterin und ein bei der Verseifung Palmitinsäure gebendes Fett. — Das dem Pflanzenschleim sehr ähnliche Gummi erhält man durch kalte Digestion des Roggenmehls mit etwas mehr als dem gleichen Vol. 50procentigen Weingeists und Vermischen des klaren Auszugs mit viel starkem Alkohol. Das sich abscheidende langfadige voluminöse Gerinnsel trocknet nach dem Waschen mit starkem Alkohol über Schwefelsäure zu einer farblosen lockeren Masse ein, welche (nach Abzug des Aschengehalts) der Formel $G_6H_{10}O_5$ entspricht. Getrocknet und fein zerrieben bildet dieses Gummi selbst mit 25 bis 30 Th. Wasser oder mit 30 bis 40 Th. wässerigem Weingeist eine dickflüssige, schwer filtrirende Lösung, die beim Verdunsten einen gelblichen, dem arabischen Gummi ähnlichen Rückstand löst. Kupfervitriol und Kali geben mit der Lösung einen hellblauen, in überschüssigem Kali nicht löslichen Niederschlag; durch Bleizucker, Bleiessig oder salpeters. Quecksilberoxydul entsteht keine Fällung. Die wässerige oder weingeistige Lösung des Gummi's zeigt keine Einwirkung auf polarisirtes Licht; bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es aber in rechtsdrehenden Zucker über. — Das Cholesterin findet sich in nur sehr geringer Menge in dem durch Aether ausgezogenen Fett des Roggensamens, und zwar in dem in Alkohol schwer löslichen und nicht verseifbaren Theil der beim Stehen sich bildenden festen Ausscheidungen. — Läfst man Roggenmehl in Berührung mit viel Wasser, welches $^1/_{10}$ pC. Kali enthält, bei 18 bis 20° während 4 Tagen gähren, so bildet sich fast nur Buttersäure.

Gummi Chagual.

R. Přibram (3) beschreibt einige Versuche mit einer

(1) Jahresber. f. 1866, 716. — (2) J. pr. Chem. CII, 321; Zeitschr. Chem. 1868, 313; Chem. Centr. 1868, 444; Bull. soc. chim. [2] X, 297. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 366.

dem Senegal-Gummi ähnlichen Gummiart, welche unter dem Namen Gummi Chagual aus St. Jago de Chile gebracht wurde. Der etwa 75 pC. betragende, in Wasser lösliche Theil des Gummi's, nach der Analyse $C_{12}H_{11}O_{11}$, wird durch Borax nicht verdickt, durch Bleizucker, aber nicht durch kiesels. Kali gefällt und geht bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen in Traubenzucker über.

Saponin. Rochleder (1) hat die Untersuchung des Saponins und seiner Spaltungsproducte (2) wieder aufgenommen und berechnet jetzt für das Saponin die Formel $C_{32}H_{54}O_{18}$, für des Sapogenin die Formel $C_{14}H_{22}O_2$, wonach dann die vollkommene Spaltung der Gleichung :

$$\underset{\text{Saponin}}{C_{32}H_{54}O_{18}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Sapogenin}}{C_{14}H_{22}O_2} + \underset{\text{Zucker}}{3\,C_6H_{12}O_6}$$

entsprechen würde. Das Sapogenin ist in Aether wie in Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem beim langlamen Verdunsten in concentrisch gruppirten nadelförmigen Krystallen. Aus der Lösung in verdünntem wässerigem Kali wird es durch stärkere Lauge als flockiges Sapogeninkali gefällt; die Lösung in weingeistigem Kali wird nur bei Ueberschufs des letzteren durch Wasser gefällt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat bis zur beginnenden Zersetzung wird nur ein Theil des Sapogenins unter Bildung von Essigsäure, Buttersäure und einer weichen braunen Substanz zersetzt; das von Kali wieder abgeschiedene, sonst unveränderte Sapogenin schmilzt aber jetzt bei 128°, während die nicht mit Kali behandelte Verbindung bei dieser Temperatur nicht flüssig wird. — Die früher erwähnten unvollkommenen Spaltungsproducte des Saponins lassen sich nach Rochleder in der Art mit der Zusammensetzung des Sapogenins in Einklang bringen, dafs die Bildung des gela-

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.) 97; Zeitschr. Chem. 1867, 632; J. pr. Chem. CII, 98; Chem. Centr. 1867, 925; Bull. soc. chim. [2] IX, 387. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 554; f. 1862, 486.

tinösen, dem Chinovin ähnlichen Körpers $C_{20}H_{32}O_7$ durch Austreten von nur 2 Mol. Zucker erklärt wird :

$$\underset{\text{Saponin}}{C_{32}H_{54}O_{18}} + H_2O = \underset{\text{Gelatinös. Körper}}{C_{20}H_{32}O_7} + \underset{\text{Zucker}}{2\,C_6H_{12}O_6}.$$

Das zweite, in verdünntem Weingeist leicht lösliche und dadurch von dem Sapogenin unterschiedene Product $C_{34}H_{54}O_9$ läfst sich als eine Verbindung von 2 Mol. Sapogenin mit 1 Mol. Zucker, $2\,C_{14}H_{22}O_2 + C_6H_{12}O_6 = C_{34}H_{54}O_9 + H_2O$ betrachten. Für die von Fremy aus dem Saponin erhaltene und als Aesculinsäure bezeichnete Verbindung nimmt Rochleder die Formel $C_{26}H_{42}O_{12}$ an und erklärt deren Bildung durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Saponin}}{C_{32}H_{54}O_{18}} = \underset{\text{Aesculinsäure}}{C_{26}H_{42}O_{12}} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Aescigenin, Caïncin und Chinovin.

Nach Rochleder (1) findet sich bisweilen in den Samen der Rofskastanie statt des Argyraescins (2) eine homologe, in der Reihe um CH_2 niedriger stehende Substanz von sehr ähnlichen Eigenschaften. Bei der Behandlung mit einem Alkali und dann in alkoholischer Lösung mit salzs. Gas liefert dieselbe statt des Aescigenins, $C_{12}H_{20}O_2$, den als zweiatomigen Alkohol zu betrachtenden Körper $C_{11}H_{18}O_2$. — Das durch Säuren nur schwierig spaltbare Chinovin zerfällt durch die Einwirkung von Natriumamalgam sehr leicht unter Bildung von Chinovasäure. In Berührung mit wasserhaltigem Weingeist und Natriumamalgam löst sich das Chinovin (bis auf wenige Flocken einer wachsartigen Substanz) zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten krystallinisches chinovas. Natron, $C_{24}H_{37}NaO_4$, hinterläfst. Das von der Mutterlauge getrennte reine Salz liefert, in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zersetzt, reine Chinovasäure, $C_{24}H_{38}O_4$. — Die früher aufgestellte Formel der Caïncasäure (Caïncin) ändert Rochleder jetzt in

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.) 39; Zeitschr. Chem. 1867, 537; J. pr. Chem. CII, 16; Chem. Centr. 1867, 928; Bull. soc. chim. [2] IX, 385. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 489.

Aescigenin, Caïncin und Chinovin.

$C_{40}H_{64}O_{18}$ und die des Caïncetins in $C_{22}H_{34}O_{3}$ um. Die Spaltung der Caïncasäure erfolgt dann nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Caïncasäure}}{C_{40}H_{64}O_{18}} + 3H_2O = \underset{\text{Caïncetin}}{C_{22}H_{34}O_3} + \underset{\text{Zucker}}{3C_6H_{12}O_6}.$$

Das Caïncetin zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Buttersäure und in *Caïncigenin*, $C_{14}H_{24}O_2$, welches mit dem Aescigenin, $C_{12}H_{20}O_2$, wie auch mit dem bisweilen in den Samen der Rofskastanie enthaltenen Körper, $C_{11}H_{18}O_2$, homolog und in seinen Eigenschaften überhaupt sehr ähnlich ist :

$$\underset{\text{Caïncetin}}{C_{22}H_{34}O_3} + 3H_2O = \underset{\text{Buttersäure}}{2C_4H_8O_2} + \underset{\text{Caïncigenin}}{C_{14}H_{24}O_2}.$$

Caïncasäure löst sich in Berührung mit Natriumamalgam und wässerigem Weingeist zu einer bräunlichen Flüssigkeit, aus welcher durch verdünnte Schwefelsäure ein krystallinischer Körper von der Formel $C_{36}H_{58}O_{15}$ gefällt wird und für dessen Bildung Rochleder die Gleichung $C_{40}H_{64}O_{18} + H_4 = C_{36}H_{58}O_{15} + C_4H_8O_2 + H_2O$ aufstellt. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Körpers $C_{36}H_{58}O_{15}$ mit rauchender Salzsäure bildet sich eine gallertartige, leichter in Aether als in Alkohol lösliche Substanz, aus deren Analyse die Formel $C_{18}H_{28}O_2$ berechnet wird.

Rochleder (1) führt ferner in einer Fortsetzung Seiner Untersuchungen über Aesculus Hippocastanum (2) die in den verschiedenen Theilen dieses Baumes enthaltenen Körper auf eine Reihe zurück, deren Anfangsglied das als zweiatomiger Alkohol dem Glycol entsprechende Aesciglycol, $C_7H_{10}O_2$, bildet :

Glycol	$C_2H_6O_2$	Aesciglycol . . .	$C_7H_{10}O_2$
Glycolal	$C_2H_4O_2$ *) .	Aesciglycolal . . .	$C_7H_8O_2$
Glycolsäure . . .	$C_2H_4O_3$	Aesciglycolsäure . .	$C_7H_8O_3$

*) Der mit Essigsäure isomere Aldehyd der Glycolsäure.

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 819; J. pr. Chem. CI, 415; Zeitschr. Chem. 1867, 528; Chem. Centr. 1867, 905; N. Rep. Pharm. XVI, 730; Bull. soc. chim. [2] IX, 382. — (2) Jahresber. f. 1862, 489.

Glyoxal	$C_2H_2\Theta_2$	Aesciglyoxal . . .	$C_7H_6\Theta_2$
Glyoxalsäure . . .	$C_2H_2\Theta_3$ *)	Aesciglyoxalsäure .	$C_7H_6\Theta_3$
Oxalsäure	$C_2H_2\Theta_4$	Aescioxalsäure . .	$C_7H_6\Theta_4$

Aescigenin, Caïncin und Chinovin.

*) Glyoxylsäure von Debus.

Das Aesciglycol findet sich, als homologes Aescigenin, $C_{12}H_{20}\Theta_2$, in den Samen; das Aesciglyoxal als Aesculetin, $C_9H_6\Theta_4$; die Aesciglyoxalsäure (verbunden mit Phloroglucin) als Gerbstoff der Rofskastanie; die Aesciglycolsäure ist das Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf Quercetin; die Aescioxalsäure entsteht durch Einwirkung von Alkalien auf Aesculetin, wie auch das Aescorcin, $C_9H_8\Theta_4 = C_7H_6(C\Theta H)_2\Theta_2$. Das mit dem Aesciglycol homologe Aescigenin findet sich, als Aescinsäure, Argyraescin und Aphrodaescin, in den Cotyledonen der Samen. Für das Aescigenin und diese letzteren Körper berechnet Er jetzt die nachstehenden einfacheren Formeln. Das Argyraescin, $C_{27}H_{42}\Theta_{12}$ (bei 30°), zerfällt durch Säuren in wässeriger Lösung in Zucker und Argyraescetin; mit Kali in propions. und aescins. Kali :

$$\underset{\text{Argyraescin}}{C_{27}H_{42}\Theta_{12}} = \underset{\text{Argyraescetin}}{C_{21}H_{30}\Theta_6} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}\Theta_6}$$

$$\underset{\text{Argyraescin}}{C_{27}H_{42}\Theta_{12}} + 2\,KH\Theta = \underset{\text{Propions. Kali}}{C_3H_5K\Theta_2} + \underset{\text{Aescins. Kali}}{C_{24}H_{39}K\Theta_{12}}.$$

Die Aescinsäure, $C_{24}H_{40}\Theta_{12}$, wird durch Säuren in Telaescin und Zucker, das Telaescin in alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Aescigenin und Zucker zerlegt :

$$\underset{\text{Aescinsäure}}{C_{24}H_{40}\Theta_{12}} + H_2\Theta = \underset{\text{Telaescin}}{C_{18}H_{30}\Theta_7} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}\Theta_6}$$

$$\underset{\text{Telaescin}}{C_{18}H_{30}\Theta_7} + H_2\Theta = \underset{\text{Aescigenin}}{C_{12}H_{20}\Theta_2} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}\Theta_6}.$$

Das Aescigenin giebt bei der Behandlung mit Chloracetyl essigs. Aescigenin und Salzsäure; das Aphrodaescin, $C_{52}H_{82}\Theta_{23}$, bei der Behandlung mit Kali butters. und aescins. Kali :

$$\underset{\text{Aescigenin}}{C_{12}H_{20}\Theta_2} + 2\,C_2H_3\Theta Cl = \underset{\text{essigs. Aescigenin}}{C_{12}H_{18}(C_2H_3\Theta)_2\Theta_2} + 2\,HCl$$

$$\underset{\text{Aphrodaescin}}{C_{52}H_{82}\Theta_{23}} + 3\,KH\Theta = \underset{\text{butters. Kali}}{C_4H_7K\Theta_2} + \underset{\text{aescins. Kali}}{2\,C_{24}H_{39}K\Theta_{12}}.$$

Bei der Einwirkung siedender Kalilauge auf Aesculetin

Aesciçenin, Caïncin und Chinovin.

entsteht, neben Ameisensäure und Oxalsäure, die mit der Protocatechusäure isomere Aescioxalsäure, bisweilen auch Protocatechusäure. Die Anfangs rothe Lösung des Aesculetins in siedender höchst concentrirter Kalilauge färbt sich bald gelbroth und an den Rändern dunkelgrün, indem durch Luftzutritt wenig eines schwarzen, in Alkohol löslichen Körpers gebildet wird. Die mit Schwefelsäure übersättigte Masse giebt dann an Aether die oben erwähnten Säuren ab; der Aetherauszug hinterläfst eine braune, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche schwefels. Silber schon in der Kälte unter Abscheidung von spiegelndem Metall reducirt. Reiner erhält man die Aescioxalsäure durch mehrstündiges Erhitzen von Aesculetin mit Barytwasser in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, Ausfällen des Baryts zuerst mit Kohlensäure dann mittelst verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten des hellbraun gefärbten Filtrats im leeren Raum. Der hierbei bleibende klebrige Rückstand liefert nach wiederholtem Abpressen der braunen Mutterlauge, Lösen in wenig Wasser und Verdampfen im leeren Raum über Schwefelsäure die reine Aescioxalsäure, $\text{Ɛ}_7H_6\text{Θ}_4 + H_2\text{Θ}$, als weifse, äufserst fein krystallinische Masse, die sich von der Protocatechusäure dadurch unterscheidet, dafs die wässerige Lösung durch Eisenvitriol weder gefärbt noch gefällt, nach Zusatz von kohlens. Natron aber intensiv blau wird; mit Eisenchlorid entsteht eine rothbraune, durch kohlens. Natron purpurviolett werdende Färbung. — Die schon früher (1) beschriebene, beim Behandeln des Aesculetins mit zweifach-schwefligs. Natron in der Siedehitze entstehende Verbindung enthält nach Rochleder eine als *Paraaesculetin* bezeichnete isomere Modification des Aesculetins. Es ist, aus der Verbindung mit schwefligs. Natron abgeschieden, ein schwer in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslicher und über Schwefel-

(1) Jahresber. f. 1863, 589 f.

säure in undeutlichen Krystallen anschiefsender aldehydartiger Körper von der Zusammensetzung $C_9H_6O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Im befeuchteten Zustande mit Ammoniakdämpfen in Berührung färbt er sich sogleich roth, dann schmutzig-violett und nach einigen Minuten entsteht eine azurblaue Flüssigkeit, die über Schwefelsäure unter Verlust des Ammoniaküberschusses wieder roth wird. Der hierbei aus dem Paraaesculetin sich bildende, dem Orceïn sehr ähnliche und deshalb *Aescorceïn* genannte Körper hat nach der Analyse verschiedener Bleiverbindungen die Formel $C_9H_7NO_5$:

Aesculetin, Caïncin und Chinovin.

$$\underset{\text{Paraaesculetin}}{C_9H_6O_4} + NH_3 + O_2 = \underset{\text{Aescorceïn}}{C_9H_7NO_5} + H_2O.$$

In Berührung mit heifsem Wasser und Natriumamalgam löst sich das Aesculetin zu einer Flüssigkeit, die an der Luft augenblicklich roth wird und die zwei nicht näher untersuchte amorphe Körper enthält. Läfst man dagegen das Natriumamalgam in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf das in Wasser zertheilte Aesculetin einwirken, so bildet sich aus letzterem durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff *Aescorcin*, $C_9H_8O_4$. Dieses ist ein weifser pulveriger, in neutralen oder sauren Flüssigkeiten kaum löslicher Körper; in Alkalien löst es sich mit grüner, an der Luft roth werdender Farbe; in Berührung mit Ammoniak und Luft geht es sehr rasch in Aescorceïn über und bei der trockenen Destillation zerfällt es fast ganz in Kohle und Wasser.

Acorin.

Nach A. Faust (1) enthalten die Wurzeln von Acorus Calamus ein stickstoffhaltiges Glucosid, das *Acorin*. Man erhält dasselbe, wenn man die ungeschälten Wurzeln wiederholt mit Wasser auskocht, den auf das Gewicht der Wurzeln verdampften Auszug mit dem gleichen Vol. Alkohol vermischt, das Filtrat mit Bleizucker und Bleiessig ausfällt und die von dem Niederschlag abfiltrirte, nach der Entfernung des Bleiüberschusses mit Schwefelwasserstoff und des Weingeists durch Destillation auf ein kleines Volum

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXI, 214; Zeitschr. Chem. 1867, 730; Bull. soc. chim. [2] IX, 392.

concentrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Natronlauge versetzt und dann mit Aether schüttelt. Der Aether hinterläfst dann das (noch unreine) Acorin als nicht krystallisirbare, honiggelbe, weiche harzartige Masse von dem bitter aromatischen Geschmack der Wurzeln. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol und wird aus ersterem durch Benzol, aus letzterem durch Wasser gefällt; es reagirt in weingeistiger Lösung schwach alkalisch, löst sich schwierig aber vollständig in Salzsäure und wird in dieser Lösung durch Gerbsäure, Jodquecksilberkalium, Jodwasser und phosphormolybdäns. Natron gefällt; Gold- und Platinchlorid, so wie alkalische Kupferoxydlösung werden nach einiger Zeit reducirt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Barytwasser entsteht neben Zucker eine harzartige, stickstoffhaltige Substanz.

Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside u. s. w.

H. Hlasiwetz (1) hat die in den Spaltungsproducten sich ausdrückenden Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze besprochen. Bezüglich der Gerbsäuren, deren Beziehungen zu einigen anderen im Pflanzenreiche verbreiteten Körpern sich aus der nachstehenden Uebersicht ergiebt, läfst Hlasiwetz die Frage, ob sie wahre Glucoside sind, noch unentschieden, da sie nicht so leicht wie die ächten Glucoside zerfallen.

Es liefern :	als Spaltungsproducte			als Oxydationsproducte mit schmelzend. Kali
Eichengerbsäure	Zucker	und	Gallussäure	Pyrogallussäure und Kohlensäure
Granatgerbsäure	„	„	Ellagsäure	Gallussäure
Kaffeegerbsäure	„	„	Kaffeesäure	Protocatechusäure und Essigsäure
Chinagerbsäure	„	„	Chinaroth	
Chinovagerbsäure	„	„	Chinovaroth	
Filixgerbsäure	„	„	Filixroth	Protocatechusäure und Phloroglucin *)
Ratanhiagerbsäure	„	„	Ratanhiaroth	
Quercitrin, Rutin	„	„	Quercetin	

*) Auch Maclurin, Luteolin, Scoparin, Catechin und Ratanhiaroth geben als Oxydationsproducte mit Kali Protocatechusäure und Phloroglucin.

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 575; Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 290; Zeitschr. Chem. 1867, 483; Chem. Centr. 1867, 475, 481; Ann. ch. phys. [4] XIII, 483; Bull. soc. chim. [2] IX, 65.

Für die bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien Zucker oder zuckerartige Substanzen gebenden Verbindungen ergeben sich folgende Gruppen : I. *Glucoside;* sie geben bei der Spaltung durch verdünnte Mineralsäuren (oder Fermente) Glucose und zwar a) Glucose und das zweite Spaltungsproduct zu je 1 Mol. : Arbutin, Helicin, Ruberythrin, Salicin. b) Mehr als 1 Mol. Glucose : Daphnin, Aesculin, Jalappin, Scammonin, Helleborin, Turpethin. c) 1 Mol. Glucose und 2 Mol. anderer Körper : Populin, Benzohelicin, Gratiolin (?), Bryonin (?), Ononin (?). — II. *Phloroglucide*; die durch Spaltung mittelst ätzender Alkalien oder concentrirte Mineralsäuren entstehende Zuckerart ist Phloroglucin : Phloretin, Quecetrin, Maclurin, Luteolin, Catechin, Filixsäure. III. *Phloroglucoside*; sie geben Glucose und Phloroglucin, von denen die erstere durch verdünnte Mineralsäuren, das letztere aus dem resultirenden Phloroglucid durch Alkalien sich abspalten läfst : Phloridzin, Quercitrin, Robinin, Rutin. IV. *Gummide*; sie liefern Glucose als Umwandlungsproduct und es gehören dahin vielleicht Gerbsäure und Kaffeesäure. V. *Mannide*; sie geben ein Derivat des Mannits als Spaltungsproduct : Chinovin, Kaffeegerbsäure (?). VI. *Stickstoffhaltige Glucoside* : Amygdalin, Solanin, Indican, Chitin. — Bezüglich der weiteren, die Constitution des Phloroglucins, Morins, Maclurins und Quercitrins betreffenden Betrachtungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside u. s. w.

B o u s s i n g a u l t (1) bestätigt in einer Fortsetzung der im Jahresber. f. 1865, 615 erwähnten Versuche, die schon von den holländischen Chemikern D e i m a n, P a a t s, v a n

Pflanzenchemie u. Pflanzenanalysen. Gasumtausch bei Pflanzen.

(1) Compt. rend. LXIV, 924, 983; Instit. 1867, 154; J. pharm. [4] VI, 174.

Gasumtausch bei Pflanzen. Troostwyck und Lauwerenburgh (1) gemachte Beobachtung über die für Pflanzen schädliche Wirkung des Quecksilberdampfs und über die diese Wirkung verhindernde Fähigkeit des Schwefels. Gesunde Pflanzen verlieren unter einer über Quecksilber stehenden lufthaltigen Glocke bei mittlerer Temperatur in wenigen Tagen ihre absterbenden Blätter, während dieselben Pflanzen, gerade so wie in reiner Luft, völlig gesund bleiben, wenn sich unter der Glocke neben dem Quecksilber etwas Schwefel befindet. Boussingault überzeugte sich durch eine Reihe sinnreicher Versuche, dafs diese schützende Wirkung des Schwefels darauf beruht, dafs aus den schon bei mittlerer Temperatur wenn auch nur in äufserst geringer Menge sich entwickelnden Dämpfen beider Körper Schwefelquecksilber entsteht.

Der vegetative Apparat der phanerogamen Wasserpflanzen ist seiner ganzen Länge nach von einem System unter sich verbundener Luftkanäle durchzogen, welche eine innere, von der Spitze der Blätter bis zu den Wurzeln sich ausdehnende Atmosphäre herstellen. Durch die Entwickelung junger Zweige, durch kleine Thiere, welche das Gewebe benagen, bilden sich an den Luftkanälen nach und nach an mehreren Stellen Oeffnungen nach Aufsen. van Tieghem (2) beobachtete nun, dafs an einer solchen Wasserpflanze, der *Elodea canadensis* z. B., wenn man dieselbe unter kohlensäurehaltigem Wasser dem Sonnenlicht aussetzt, schon nach wenigen Augenblicken aus den zufälligen Oeffnungen ein Strom von Gasblasen hervorbricht und sich mit ziemlicher Regelmäfsigkeit während der ganzen Dauer der Wirkung des Sonnenlichts unterhält. Das sich entwickelnde Gas enthält etwa $^1/_{10}$ Stickstoff und $^9/_{10}$ Sauerstoff. Auf den unversehrten Blättern oder an einem anderen nicht durchlöcherten Punkt der Oberfläche der

(1) Ann. ch. phys. [1] XXII, 122. — (2) Compt. rend. LXV, 867; Bull. soc. chim. [2] X, 154.

Gasumtausch bei Pflanzen.

Pflanze erscheint während der ganzen Zeit keine Gasblase; aller durch die grünen Zellen im Sonnenlicht gebildete Sauerstoff nimmt seinen Ausweg durch die Oeffnungen der Luftkanäle, gleichgültig ob diese am oberen oder am unteren Theil der Pflanze sich befinden. Das diffuse (an gelben und rothen Strahlen sehr arme) Licht bewirkt die Zersetzung der Kohlensäure nicht, bringt man aber die Pflanze, nachdem die Zersetzung der Kohlensäure durch directes Sonnenlicht eingeleitet ist, in diffuses Licht oder auch ins Dunkele, so dauert die Entwickelung des Sauerstoffs noch eine Zeitlang fort, obwohl im Dunkeln nicht so lange, als im diffusen Licht. Die lebendige Kraft des Sonnenlichts kann sich demnach in der lebenden Pflanze aufspeichern, um auch bei völliger Dunkelheit sich nach und nach durch Umwandlung in äquivalente chemische Arbeit zu erschöpfen. — G. Lechartier (1) gelangte bei ähnlichen Versuchen im Wesentlichen zu demselben Resultat bezüglich des Einflusses des diffusen Lichts auf die durch das Sonnenlicht eingeleitete Gasentwickelung. Er fand, daſs die Wasserpflanzen nicht bloſs durch die Blätter, sondern auch durch die Wurzeln und den Stengel Gas absorbiren, um es dann durch die Blätter auszuhauchen, und daſs das (im Durchschnitt $^1/_{10}$ Sauerstoff und $^9/_{10}$ Stickstoff enthaltende) Gas bei einer Nymphaea im Stengel etwas reicher an Kohlensäure ist, als das im Blattstiel eingeschlossene.

J. Cailletet (2) fand dagegen bei Versuchen über den Einfluſs verschieden gefärbten Lichtes auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen, daſs gerade die chemisch unwirksamsten rothen und gelben Strahlen diese Zersetzung am meisten begünstigen. In dem Licht, welches durch eine concentrirte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff fällt, büſsen die Blätter ihre zersetzende Kraft

(1) Compt. rend. LXV, 1087; Bull. soc. chim. [2] X, 156. — (2) Compt. rend. LXV, 322; J. pharm. [4] VI, 256; Zeitschr. Chem. 1867, 701; J. pr. Chem. CV, 61; Chem. Centr. 1868, 718; Phil. Mag. [2] XXXIV, 485.

Gasaustausch bei Pflanzen.

ganz ein. Auch in grünem Licht, sei es durch ein grünes Glas oder durch eine gefärbte Lösung erzeugt, wird keine Kohlensäure zerlegt, vielmehr eher eine neue Menge gebildet; denn in einer Röhre, welche reine Luft und ein Blatt enthält und unter einer von der Sonne beschienenen grünen Glocke sich befindet, ist nach einigen Stunden fast so viel Kohlensäure enthalten als dasselbe Blatt in völliger Dunkelheit entwickelt haben würde.

El. Borscow (1) untersuchte die Wirkung des rothen und blauen Lichts auf das bewegliche Plasma der Brennhaare von *Urtica urens*, so wie (2) die durch den rothen Lichtstrahl hervorgerufenen Veränderungen in den Chlorophyllbändern der *Spirogyren*. — Derselbe (3) fand ferner, daſs reines Stickoxydul auf die assimilirenden wie nicht assimilirenden Organe der Pflanzen nicht schädlich wirkt. Die Blüthenorgane scheinen eine weit gröſsere Menge Stickoxydul zu verbrauchen, als sie (in einem begrenzten Gasvolum) Kohlensäure ausgeben.

A. Famintzin (4) kommt durch Versuche über die Wirkung des Lichts und der Dunkelheit auf die Vertheilung der Chlorophyllkörner in den Blättern einer Mnium-Art zu dem Resultat, daſs die Chlorophyllkörner in den Blattparenchymzellen dieser Pflanze bei normalen Verhältnissen eine ausschlieſslich durch das Licht bedingte periodische Wanderung zeigen, indem sie am Tage nur die obere und untere Fläche, in der Nacht dagegen die Seitenwände der Zellen bekleiden. Die Tagesstellung der Chlorophyllkörner wird nur durch die stärker brechbaren Strahlen des Lampenlichts hervorgerufen; gelbes Licht wirkt wie Dunkelheit. Die Wanderung der Chlorophyllkörner ist ganz unabhängig von der Stellung der Pflanze gegen den Horizont und geht an vertical stehenden wie an horizontal liegenden Pflanzen in gleicher Weise vor sich.

(1) Petersb. Acad. Bull. XII, 211. — (2) Ebendas. 239. — (3) Ebendas. 303; Chem. Centr. 1868, 1088. — (4) Petersb. Acad. Ber. XI, 180.

Derselbe (1) hat ferner Versuche über die Einwirkung des Lichts auf die Entwickelung der *Spirogyra orthospira* und, in Gemeinschaft mit J. Borodin (2), über transitorische Stärkebildung in der Birke angestellt.

Pflanzenentwickelung u. Ernährung.

E. Hallier (3) gelangt durch Versuche über den Einflufs der Schwerkraft, des Lichts und der Feuchtigkeit bei dem Keimprocefs zu folgendem Ergebnifs : 1) die Gravitation ist die richtende Kraft für die Spitze des Würzelchens, mithin bei freier Bewegung für das Würzelchen selbst, also für die Pfahlwurzel; 2) das Licht hat keinen richtenden Einflufs auf das Würzelchen von irgend mefsbarer Gröfse; 3) zur Keimung ist allseitige Durchfeuchtung des Samens unerläfslich und nur deshalb ist seine Bedeckung nothwendig; 4) weder das zerstreute Licht noch die Sonnenstrahlen verhindern die Keimung.

B. Corenwinder (4) kommt durch Studien über die Function der Wurzeln zu der Ueberzeugung dafs dieselben nicht die Fähigkeit haben, die Kohlensäure in dem Ackerboden zu absorbiren, oder dafs wenigstens die in das Wurzelgewebe eindringende Menge nicht als eine wesentliche Kohlenstoffquelle zu betrachten ist.

C. Lea (5) hat Versuche angestellt über den Einflufs verschiedener Substanzen auf den Keimungs- und Vegetationsprocefs. Er fand, dafs Waizenkörner auf Wasser zum Keimen kamen, welches mit sehr kleinen Mengen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, zweifach-kohlens. Kali, kohlens. Natron, Ammoniak, Bromammonium, schwefligs. Natron, chlors. Kali versetzt oder in welches ein Kupferzinkpaar gebracht war. Am wenigsten schädlich für den Keimungsprocefs zeigte sich zweifach-kohlens. Kali, schwefligs. und kohlens. Natron. Auf einer Lösung von Zucker oder Glycerin keimten die Samen wie auf reinem

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XII, 97. — (2) Ebendas. 113. — (3) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 463. — (4) Compt. rend. LXV, 781. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIII, 197; Chem. Centr. 1867, 688.

Pflanzenentwickelung u. -Ernährung.

Wasser, auf Gummi kamen weniger Körner zum Keimen, aber die Pflänzchen wurden höher; auf Citronensäure oder übermangans. Kali blieben dieselben klein und setzten keine Wurzeln an.

A. Leydhecker (1) kommt durch einen Vegetationsversuch über die physiologische Bedeutung des Chlors in der Buchwaizenpflanze zu demselben Resultat wie früher Nobbe und Siegert (2), dafs nämlich ohne Chlor keine vollkommene Entwickelung der genannten Pflanze eintritt. Die gröfste Menge an keimfähigen Samen wurde mit Chlorkalium erzielt; bedeutend geringer war die Wirkung von Chlornatrium und noch geringer die von Chlormagnesium. Fr. Nobbe (3) bemerkt hierzu, dafs, als Ergebnifs mikroscopischer Analyse, zwar nicht die Bildung, wohl aber die Ueberführung des Stärkmehls in die Fruchtorgane durch die Chlorverbindungen beeinflufst sei.

Einer von E. Wolff (4) ausgeführten Untersuchung über Vegetation in wässerigen Lösungen der Nährstoffe können wir nur das allgemeine Resultat entnehmen, dafs eine Nährstofflösung mit vorherrschendem Gehalt an salpeters. Salzen unter sonst gleichen äufseren Verhältnissen der Entwickelung von Hafer, Mais, Zwergbohnen und Klee günstiger ist, als etwa derselbe Gehalt der Lösung an Chlorverbindungen.

Birner und Lucanus (5) fanden durch eine gröfsere Zahl von Wasserculturversuchen, dafs sich mittelst der Knop'schen Nährstofflösung (6) bei angemessener Concentration (am Besten bei $^1/_{1000}$ Salzgehalt) gesunde und normal entwickelte Haferpflanzen erziehen lassen. Fehlt in der Lösung einer der Bestandtheile, so ist ein gedeihliches Wachsthum nicht möglich; gesteigerte Zufuhr von Kali und Salpetersäure wirkt förderlich auf die Halm- und

(1) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 177. — (2) Jahresber. f. 1863, 606; f. 1865, 622. — (3) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 187. — (4) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 189. — (5) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 128. — (6) Jahresber. f. 1865, 622.

Blattbildung, ist aber nicht von Einflufs auf den Körnerertrag. Die relativen gegenseitigen Verhältnisse der Nährstoffe können weit auseinander gehen, ehe Störungen im Lebensprocesse der Haferpflanze zu beobachten sind; das Kali kann hierbei nicht durch Natron, Cäsium- oder Rubidiumoxyd, die Salpetersäure (als Stickstoffquelle) nicht durch Ammoniak, Propylamin oder Harnstoff ersetzt werden. Die Kieselsäure bedingt nicht die Festigkeit der Halme und ist so wenig wie Natron oder Chlor ein nothwendiger Nährstoff. Natron als schwefels. Salz und Chlor als Chlorkalium steigerten zwar den Ernteertrag an Körnern und Stroh, als Chlornatrium zeigten sie sich dagegen nur der Halm- und Blattbildung günstig, so dafs dem Chlor ein specifischer Einflufs auf die Körnerbildung nicht zukommt. Salpetrigs. und schwefligs. Salze wirken schädlich, phosphors. Eisenoxydul scheint das Wachsthum der Haferpflanze zu begünstigen.

Pflanzenentwickelung u. Ernährung.

Fr. Nobbe (1) überzeugte sich durch Versuche mit in Nährstofflösungen von verschiedener Concentration vegetirendem Buchwaizen, dafs ein Gesammtgehalt der äufseren Lösung von etwa 1 pro Mille die Bedingungen vereint, unter welchen die organische Leistung der Pflanze in wässerigen Lösungen die höchsten Werthe liefert, vorausgesetzt, dafs in der Lösung sämmtliche Nährstoffe vertreten sind.

A. Beyer (2) ermittelte in einer Arbeit über die Keimung der Lupine die organischen und unorganischen Bestandtheile sowohl des ungekeimten Samens wie auch der Pflanzen während verschiedener Perioden der Keimung in ausgeglühtem und mit concentrirter Salzsäure ausgekochtem Sand. Die erste Periode bezeichnet den Fortschritt der Keimung bis zur Zeit, wo die Cotyledonen die

(1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. VIII, 337. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXXI, 201.

Pflanzenentwickelung u. -Ernährung.

Samenschale noch nicht gesprengt und Wurzel und hypocotyles Glied 1 bis $1^1/_2$ Zoll erreicht haben; in der zweiten Periode sind die Cotyledonen sämmtlich über die Erde emporgetreten, haben die Schale zwar noch nicht abgeworfen aber zersprengt und fangen an sich grün zu färben. Die Samenschale wurde auch bei den ausgekeimten Samen durch kurzes Einweichen in Wasser und Abziehen entfernt und bei der Analyse nicht berücksichtigt. Die nachstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung in Grm. von 1000 Stück der bei 100° getrockneten Samen und Pflanzen :

	Ungekeimter Same	Pflanzen der ersten Periode	Pflanzen der zweiten Periode
Fettes Oel	4,832	4,603	3,439
Mineralstoffe	3,384	3,498	3,633
Eiweifskörper	49,075	46,281	43,097
Asparagin	—	0,746	2,612
In Wasser lösliche Kohlenhydrate	24,040	17,091	15,698
In Wasser unlösliche Kohlenhydrate	8,869	7,715	9,257
Absolut. Stickstoffgehalt	7,852	7,562	7,448
In Wasser lösl. Eiweifskörper	8,741	15,145	17,891.

100 Th. Asche enthielten A vom ungekeimten Samen mit Schale; B vom ganzen Keim :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	PO_5	SO_3	Cl	SiO_2
A	28,127	Spur	8,631	11,330	2,047	42,569	3,023	0,418	0,559
B	36,768	2,350	4,246	5,049	1,590	32,437	5,785	1,797	0,311.

E. Heiden (1) analysirte die Asche von aus Ostpreufsen stammenden Lupinen mit nachstehendem Resultat in 100 Th. : A für blaue (Aschenmenge = 2,945 pC. bei 12,8 pC. Wasser); B für gelbe Lupinen (Aschenmenge 3,679 pC. bei 12,9 pC. Wasser) :

	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	SO_3	SiO_2	Cl
A	0,73	9,87	10,91	31,90	0,81	39,04	5,58	0,59	0,34
B	0,61	8,19	12,68	29,49	0,29	44,29	4,34	0,12	Spur.

(1) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 455.

R. Frühling und H. Grouven (1) haben an mehreren landwirthschaftlichen Culturpflanzen während der verschiedenen Wachsthumsperioden Bestimmungen des Gehalts an Salpetersäure und Stickstoff ausgeführt.

Nach Versuchen von A. Vogel j. (2) über die Aufnahme der Kieselerde durch Vegetabilien erzeugt die Kieseldüngung bei Cerealien einen Mehrertrag von Stroh (nicht von Körnern) und ebenso wird dadurch die Tenacität des auf solchem Boden gezogenen Haferstrohs erhöht.

Velter (3) zeigt, dafs das Umfallen des Getreides nicht durch einen Mangel an Kieselsäure, sondern dadurch bedingt ist, dafs die Holzsubstanz des unteren Theils des Stengels durch ungenügenden Zutritt von Luft und Licht vergeilt und unvollständig entwickelt ist.

Aschenbestandtheile der Pflanzen.

E. Peligot (4) fand nach dem im analytischen Theil dieses Berichts angegebenen Verfahren, dafs das Natron in den meisten Pflanzenaschen fehlt. Es erwiesen sich als natronfrei : Waizen und Hafer (Körner und Stroh), Kartoffeln (Knollen und Stengel), Eiche und Weifsbuche (Holz), Tabak, Maulbeerbaum, Päonie, Ricinus (Blätter), Bohnen, Weinranken, Parietaria, Gypsophila pubescens, Chenopodium Quinoa, Spinat und Pastinak. Diese letztere Pflanze wuchs neben anderen, meist den Familien der Atripliceen und Chenopodeen angehörenden Pflanzen, welche mehr oder weniger Natron enthielten. In der Asche nachstehender Pflanzen wurde Natron (hauptsächlich als Chlornatrium) gefunden, aber bei vorwaltendem Kali : Runkelrübe (Blätter und Wurzeln), Melde, Atriplex hastata, Chenopodium murale, Mercurialis annua, Zostera und Fucus. — Peligot

(1) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII, 471; IX, 9, 150; bezüglich des analyt. Theils auch Zeitschr. anal. Chem. VI, 473. — (2) N. Rep. Pharm. XVI, 105. — (3) Compt. rend. LXIV, 1082. — (4) Ann. ch. phys. [4] XII, 430; Compt. rend. LXV, 729; Instit. 1867, 357; J. pharm. [4] VII, 187; Bull. soc. chim. [2] IX, 402.

Aschenbestandtheile der Pflanzen.

vermuthet, es sei die Beständigkeit des Chlornatriums und seine geringe Neigung zur Bildung von Doppelverbindungen, welche die negative Rolle desselben im Pflanzenleben bedinge.

Nach F. C. Calvert (1) läfst sich der Baumwolle so wie auch den Samen verschiedener Pflanzen die meiste, wenn nicht alle Phosphorsäure, welche als Salz darin enthalten ist, durch Behandeln mit destillirtem Wasser entziehen. Verschiedene sorgfältig von den Samen getrennte Baumwollsorten lieferten so durch Erschöpfen mit Wasser die nachstehenden, als phosphors. Magnesia in Lösung gegangenen Mengen von Phosphorsäure in 100 Th. :

Baumwolle von	Aegypten	Orleans	Bengal	Surat	Carthagena	Macao	Cypern
Phosphorsäure	0,055	0,049	0,055	0,027	0,035	0,050	0,050.

In der Asche der mit Wasser ausgezogenen Baumwolle fanden sich nur noch Spuren von Phosphorsäure. Auch in dem wässerigen Auszug von Waizenkörnern, Bohnen, Wallnüssen und Haselnüssen fand sich eine beträchtliche Menge von phosphors. Magnesia.

Säure- und Zuckergehalt von Früchten.

A. Dupré (2) hat einige Versuche angestellt über die Aenderungen, welche in reifenden Trauben in dem Verhältnifs von Säure und Zucker eintreten. Es ergab sich bei beträchtlicher Zunahme des Zuckers keine wesentliche Aenderung in dem Säuregehalt, was nicht dafür spricht, dafs Zucker aus der Säure gebildet wird, sondern eher dafür, dafs die letztere die Zuckerbildung aus anderen Bestandtheilen des Traubensafts bedingt.

F. Sestini (3) bestimmte bei verschiedenen trockenen Früchten den Gehalt an Wasser, Zucker (Glucose) und Säure. Die für letztere gegebenen Zahlen sind das Vol.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 303; Compt. rend. LXV, 1150; Bull. soc. chim. [2] X, 174; Zeitschr. Chem. 1867, 539; J. pr. Chem. CI, 441; Chem. Centr. 1867, 831. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 378. — (3) Bull. soc. chim. [2] VII, 236; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVII, 572.

einer (im Liter 20 Grm. Natron enthaltenden) Normallösung in CC., welche von 100 Grm. der Früchte neutralisirt wurden. Es enthalten danach :

Säure- und Zuckergehalt von Früchten.

	Wasser pC.	Glucose pC.	Säure CC.
Gewöhnliche trockene Feigen	34,38	42,00	10,5
Feigen à pièce	40,36	45,50	5,2
Marseiller Feigen	32,67	48,35	5,3
Datteln (ohne Kern)	39,18	43,40	2,8
Trauben von Corinth	34,64	53,97	36,3
Trockene Trauben (Zibibbo)	37,83	54,08	17,3
Trockene Birnen*) von Forli	32,86	23,93	15,4
Schwarze Marseiller Pflaumen	31,95	23,28	35,9
Weifse italienische Pflaumen	33,09	31,95	56,2.

*) Die Birnen werden, damit sie sich besser conserviren, vor dem Trocknen in siedendes Wasser getaucht, daher der geringe Zuckergehalt.

Fettes Oel des Mais.

H. Allemann (1) fand in dem fetten Oel des Mais, welches sich bei der Verwendung der Körner zur Alkoholgewinnung während der Gährung der Maische abscheidet, Oelsäure, Stearin- und Palmitinsäure als mit Glycerin verbundene Säuren.

Cochenille-Wachs.

Eine in Italien auf den Feigenbäumen lebende Cochenille-Art (*Coccus caricae* Fabr., *Columnea testudiformis* T. Tozzeti) enthält nach F. Sestini (2) ein Wachs, welches sich von dem Bienenwachs nur durch das Verhältnifs der Bestandtheile unterscheidet. Aether entzieht dem Insect etwa 65 pC. des Wachses, welches rothbraun ist, bei 51 bis 52° schmilzt, sich nur theilweise in Alkohol löst und 51,3 pC. Ceroleïn, 12,7 pC. Cerotinsäure und 35,2 pC. Myricin, neben einer sehr kleinen Menge Buttersäure und Valeriansäure enthält. Das unter siedendem Wasser aus der Cochenille ausgeprefste, etwa 59 pC. betragende Wachs ist nach dem Umschmelzen grau und schmilzt bei 57°; nach der Entfernung des meisten Ceroleïns durch Alkohol

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 185; Chem. Centr. 1867, 1024. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 482; Compt. rend. LXV, 246; Chem. Centr. 1867, 847.

schmilzt es bei 62 bis 63° und gleicht entfärbt dem gewöhnlichen Wachs.

Obreguin. Dauzats (1) machte eine kurze Mittheilung über eine in ihren Eigenschaften zwischen den Fetten und Harzen stehende Substanz, welehe sich in Mexico auf den Zweigen der *Alcea rosea* L. (*passe-rose*) findet. Diese durch den Stich eines Insects entstehende, von den Mexicanern *Obreguin* genannte Substanz löst sich kaum in Alkohol, leicht in Aether, Terpentinöl und Chloroform und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung als farb- und geruchlose, terpentinartige, durch Alkalien verseifbare Masse.

Akazga-Gift. Die im westlichen Afrika unter dem Namen *Akazga* bekannten, mehrere Fuſs langen Stengel einer wahrscheinlich zur Familie der Loganiaceen gehörenden Pflanze enthalten in der Rinde, nach Th. R. Fraser (2), eine krystallisirbare, in Wasser sehr schwer lösliche, bitter schmeckende und giftige organische Base, von ähnlicher physiologischer Wirkung wie die der Krähenaugen.

Mutterkorn. (Ergotin.) T. Manassewitz (3) theilt eine Analyse der von Wenzell (4) als Bestandtheil des Mutterkorns aufgefundenen und als *Ergotin* bezeichneten Base mit. Er erhielt dieselbe durch Fällung des wässerigen Auszugs des Mutterkorns mit Bleizucker, des entbleiten Filtrats mit Quecksilberchlorid und der vom Quecksilberniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit mit Phosphormolybdänsäure. Die durch Digestion mit kohlens. Baryt und Wasser aus der Phosphormolybdänsäureverbindung abgeschiedene Base bleibt beim Verdampfen als firnifsartiges, schwarzbraunes, in Alkohol und Wasser, aber nicht in Aether und Chloroform lösliches Pulver, welches mit Säuren zerflieſsliche amorphe Salze bildet. Aus der Analyse dieses schwarzbraunen Pulvers berechnet Manassewitz die Formel $Є_{50}H_{52}N_2Θ_3$.

(1) J. pharm. [4] V, 174. — (2) Chem. News XVI, 203; J. pr. Chem. CIV, 41; N. Repert. Pharm. XVII, 367. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 387; Zeitschr. Chem. 1868, 154. — (4) Jahresber. f. 1865, 634.

Carviolin. H. Reinsch (1) hat weitere Angaben gemacht über die Form, in welcher der von Ihm Carviolin genannte, in allen Brassica-Arten enthaltene Körper (2) beim Ausscheiden aus der wässerigen Lösung unter dem Mikroscop erscheint.

Rhabarber. M. Kubly (3) hat eine Untersuchung über die Bestandtheile der Rhabarberwurzel ausgeführt, welcher wir das Folgende entnehmen. Der in Alkohol lösliche Theil des wässerigen Auszugs der Wurzel enthält : 1) *Rheumgerbsäure*, $C_{52}H_{26}O_{28}$, welche (neben Phäoretin) durch essigs. Blei gefällt und nach der Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff mit Wasser ausgezogen wird. Sie bildet ein gelbbraunes, nicht in Aether aber in Weingeist und Wasser lösliches Pulver; die braune, sauer reagirende wässerige Lösung fällt organische Basen weifs, Eisenoxydsalze schwarzgrün, essigs. Blei und Eisenoxydulsalze weifsgrau, aber nicht Brechweinstein. Der Bleiniederschlag entspricht der Formel $C_{52}H_{26}O_{28} + 4PbO$. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt die Rheumgerbsäure in gährungsfähigen Zucker und in rothbraune amorphe *Rheumsäure*, $C_{40}H_{16}O_{18}$, welche sich gegen Reagentien ähnlich wie die Rheumgerbsäure verhält. — 2) *Phäoretin*, $C_{32}H_{16}O_{14}$, welches dem bei der Darstellung der Rheumgerbsäure erhaltenen Schwefelblei durch heifsen Alkohol entzogen werden kann; es hat im Wesentlichen die von Schlofsberger und Döpping angegebenen Eigenschaften. — Wird die von dem rheumgerbs. Blei abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschufs befreit, so lassen sich dem resultirenden Schwefelblei durch Wasser viel Zucker und dann durch Alkohol die nachstehenden Körper

(1) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 197; Chem. Centr. 1867, 1056. — (2) Jahresber. f. 1866, 705. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 603; Arch. Pharm. [2] CXXXIV, 7; N. Rep. Pharm. XVII, 214; Vierteljahrsschrift pr. Pharm. XVII, 1; Zeitschr. Chem. 1868, 308; Bull. soc. chim. [2] X, 293.

entziehen : 3) eine indifferente, in Prismen krystallisirende Verbindung, $C_{10}H_6O_4$, welche sich nicht in Aether und nur schwer in heifsem Alkohol oder Wasser löst und durch essigs. Blei gefällt wird. 4) Ein als *Chrysophan* bezeichneter orangerother Bitterstoff, $C_{32}H_{18}O_{16}$, welcher sich nicht in Aether, aber in Wasser und Weingeist löst und durch Säuren unter Bildung von Zucker und flockiger *Chrysophansäure*, $C_{20}H_8O_6$, zerlegt wird.

Helianthus tuberosus.

Der Saft der im September geernteten Knollen von *Helianthus tuberosus* ist nach Dubrunfaut (1) stark linksdrehend und erleidet mit Bierhefe nur eine unvollständige alkoholische Gährung. Sich selbst überlassen gerinnt er zu einer käsigen Masse unter Abscheidung von Inulin. Der hiervon getrennte Saft läfst auf Zusatz von Alkohol eine weitere Menge von Inulin fallen. Nach der Abscheidung des Inulins ist derselbe optisch inactiv und gährt mittelst Bierhefe ohne optisch activ zu werden. — Die nämlichen Knollen geben im März oder April einen rechtsdrehenden Saft, der kein Inulin enthält und bei der Gährung eine reichliche Menge Alkohol liefert. Nach dem Verdampfen giebt er auf Zusatz von Alkohol einen gummiartigen Niederschlag, dessen wässerige Lösung optisch inactiv ist und ohne Aenderung dieser Eigenschaft gährt(2). Die von diesem gummiartigen Körper getrennte alkoholische Lösung wirkt rechtsdrehend und erleidet durch Säuren oder Hefe dieselbe Umwandlung wie der Rohrzucker, indem Invertzucker von mit der Temperatur wechselndem Drehungsvermögen entsteht. Beim Verdunsten liefert die alkoholische Lösung einen Syrup, aus dem erst durch Behandlung mit Baryt und Zersetzung des unlöslichen Barytsaccharats mit Kohlensäure krystallisirbarer Rohrzucker erhalten wird. Aus den im September gesammelten Knollen läfst sich nach diesem

(1) Compt. rend. LXIV, 764; Bull. soc. chim. [2] VIII, 300; J. pharm. [4] V, 441; Zeitschr. Chem. 1867, 306; N. Rep. Pharm. XVI, 699; Chem. Centr. 1868, 608. — (2) Vgl. S. 741 dieses Berichts.

Verfahren weder Zucker noch ein Saccharat gewinnen. Dubrunfaut nimmt hiernach an, dafs das während der ersten Vegetationsperiode gebildete Inulin sich später in krystallisirten Rohrzucker und in eine nicht krystallisirbare optisch unwirksame Zuckerart umwandle.

Syringa vulgaris.

C. G. Wittstein (1) theilte Analysen der Asche der Blätter und Blüthen von *Syringa vulgaris* mit. A. Blätter der Varietät mit weifsen Blüthen; Aschengehalt nach dem Trocknen bei 110° = 4,389 pC., untersucht von J. v. Pochwissneff; B. Blätter der Varietät mit violetten Blüthen; Aschengehalt bei 110° = 4,922 pC.; C. weifse Blüthen (ohne Kelch); Aschengehalt bei 110° = 5,76 pC.; D. violette Blüthen (ohne Kelch); Aschengehalt bei 110° = 4,286 pC.; analysirt von J. K. Fischer :

	A	B	C	D
NaCl	3,100	0,543	3,247	0,108
KCl	—	—	—	1,564
KO	25,048	23,347	37,109	39,020
NaO	12,381	12,500	3,963	—
CaO	16,344	14,755	6,511	6,688
MgO	7,601	6,255	4,372	5,648
Al_2O_3	0,195	0,188	0,135	0,240
Fe_2O_3	0,360	2,039	0,446	0,424
MnO	—	0,481	—	0,119
SO_3	0,613	2,719	3,648	3,281
PO_5	10,233	25,352	18,591	27,355
SiO_2	2,865	6,100	3,093	3,848
CO_2	21,050	5,310	18,567	11,428
Summe	99,790	99,589	99,682	99,723.

Cichorie.

Hugo Schulz (2) analysirte die Wurzeln und Blätter der Cichorienpflanze und fand A für die Wurzeln, B für die Blätter :

	Wassergehalt	Org. Subst.	Asche
A	77,492	21,804	0,704
B	87,322	11,275	1,403.

(1) Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVI, 81. — (2) Aus der Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1866 483, in Zeitschr. Chem. 1867, 59.

Die Asche enthielt :

	KO	NaO	MgO	CaO	PO_5	SO_3	SiO_2	Fe_2O_3	KCl	NaCl
A	0,263	0,095	0,027	0,039	0,090	0,046	0,025	0,013	—	0,095
B	0,297	0,076	0,025	0,286	0,084	0,116	0,049	0,028	0,022	0,395.

Atriplex hortensis.

Die Gartenmelde (*Atriplex hortensis*) enthält nach Reinsch (1) eine reichliche Menge von oxals. Natron.

Salicylige Säure in Pappelzweigen.

E. W. Davy (2) beobachtete, dafs die Zweige verschiedener Pappelarten beim Liegen an der Luft den Geruch der *Spiraea Ulmaria* annahmen und dann auch ein Destillat lieferten, welches salicylige Säure enthielt.

Ilex paraguayensis.

A. Strauch (3) fand bei einer Untersuchung des Paraguay-Thee's (*Ilex paraguayensis*) in 100 Th. :

Caffeïn	0,450	Cellulose	22,148
Aether. Oel	Spur	Apothema	8,640
Kaffeegerbsäure	20,880	Salze	3,896
Gummi	2,830	Sand	1,342
Harz *)	5,902	Wasser	8,100
Amylum	1,200	Extractivstoffe **)	15,251.
Proteïnstoffe	9,361		

*) Mit Chlorophyll und Wachs. **) Nicht bestimmt.

Die Asche enthielt (nach Abzug des Sandes) :

Fe_2O_3	Mn_3O_4	CaO	MgO	KO	NaO	SiO_2	SO_3	PO_5	HCl	Summe
1,057	4,530	23,516	14,822	26,839	7,572	7,853	9,492	4,314	Spur	99,993.

Das Caffeïn schmilzt nach Strauch bei 224 bis 228°, sublimirt bei 177°, und löst sich in 58 Th. Wasser von 20°, in 9,5 Th. Wasser von 100°, in 21 Th. Alkohol, 545 Th. Aether und 9 Th. Chloroform bei 20°.

Sericographis Mohitli.

O. Desaga (4) hat über den von Thomas (5) aus der *Sericographis Mohitli* dargestellten Farbstoff ebenfalls einige Angaben gemacht.

Fluorescirende Substanz des Kubaholzes.

Das Kubaholz (beste Sorte Gelbholz, von *Morus tinctoria*) enthält nach F. Goppelsröder (6) eine Substanz, welche dieselbe Fluorescenz zeigt, wie sie von Hlasiwetz

(1) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 287. — (2) Laborat. 1867, 361; Zeitschr. Chem. 1867, 734. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 167. (4) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 82. — (5) Jahresber. f. 1866, 655. — (6) Pogg. Ann. CXXXI, 464; J. pr. Chem. CI, 408; Zeitschr. Chem. 1868, 154; Bull. soc. chim. [2] IX, 74.

und Pfaundler (1) am Isomorin wahrgenommen wurde. Der alkoholische Auszug des wässerigen Kubaholzextracts ist im durchscheinenden Licht dunkelgranatroth, im reflectirten dunkelgrün fluorescirend. Nach starker Verdünnung mit Alkohol bewirkt Alaun oder ein anderes Thonerdesalz eine der des Uranglases ähnliche Fluorescenz, welche durch einen Ueberschufs von Alkali oder Salzsäure verschwindet, durch genaues Neutralisiren aber wieder zum Vorschein kommt. Der mit Aether, Amyl- oder Methylalkohol bereitete Auszug des Extracts verhält sich ähnlich.

Proteïnstoffe und Verwandtes. Eiweifskörper.

Diakonow (2) fand bei einer Prüfung der Angaben Schwarzenbach's (3) über die Platincyanverbindungen der Eiweifskörper, dafs die Niederschläge, welche durch Kaliumplatincyanür in den angesäuerten Lösungen von Syntonin, Albumin oder Caseïn hervorgebracht werden, keinen constanten, sondern mit der Dauer des Auswaschens abnehmenden Platingehalt ergeben und dafs sie somit zur Ermittelung des Atomgewichts der Eiweifskörper nicht verwendbar sind. Für gewisse Fälle könnte das Kaliumplatincyanür dagegen als Reagens oder Trennungsmittel benutzt werden, sofern es in nicht sauren oder nur schwach angesäuerten Lösungen der löslichen Eiweifskörper, wie Eier- und Serumalbumin, keine Niederschläge erzeugt, wohl aber in den sauren Lösungen der unlöslichen, wie Syntonin, fibrinoplastische Substanz u. s. w. In angesäuertem menschlichem Harn, wie auch in den sauren Lösungen von Tyrosin, Leucin, Kreatin, Cystin, Taurin, Glycocoll, Alanin und

(1) Jahresber. f. 1864, 558. — (2) Med.-chem. Unters. I, 228; Zeitschr. Chem. 1868, 67; Zeitschr. anal. Chem. VII, 278; Chem. Centr. 1867, 856; Bull. soc. chim. [2] X, 58. — (3) Jahresber. f. 1865, 642.

Eiweifskörper. Cholin bewirkt das Kaliumplatincyanür ebenfalls keine Fällung.

Schwarzenbach (1) hat indessen weitere Versuche über den Platingehalt der mittelst Kaliumplatincyanür in verschiedenen Eiweifskörpern (Vitellin, Globulin, Syntonin und Fibrin) entstehenden Niederschläge mitgetheilt, bezüglich deren Resultate wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

E. Brücke (2) fand, dafs die Borsäure in ihrer Wirkung auf Eiweifskörper grofse Aehnlichkeit mit der Kohlensäure, aber nicht mit den übrigen in dieser Richtung untersuchten Säuren zeigt. Eine zweiprocentige Lösung von Borsäure verhindert die Gerinnung des Blutes nicht, coagulirt auch nicht die Milch und bildet aus Eiweifs kein Syntonin. Mit Borax läfst sich dagegen, ähnlich wie durch kohlens. Natron, gewöhnliches Eiweifs in fällbares umwandeln.

Albumin. R. Theile (3) analysirte Albumin, welches in nachstehender Weise dargestellt war. Das Weifse von 16 Eiern wurde mit Wasser stark verdünnt, die klar überstehende Flüssigkeit möglichst rasch filtrirt und das Filtrat so lange mit absolutem Alkohol vermischt, als noch eine Fällung erfolgte. Das abfiltrirte flockige Product wurde, zur Entziehung von Fett, Farbstoff und Wasser, wiederholt mit absolutem Aether behandelt und dann bei 40 bis 50° in einem trockenen Luftstrom, schliefslich durch längeres Stehen über Chlorcalcium getrocknet. 16 Eier lieferten so etwa 20 Grm. sprödes, durchscheinendes, in Wasser lösliches Albumin. Es verliert beim Erhitzen bis auf 130°

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLIV, 62; Zeitschr. Chem. 1868, 27; J. pr. Chem. CIII, 57; Zeitschr. anal. Chem. VII, 277; Chem. Centr. 1867, 852; Bull. soc. chim. [2] X, 57. — (2) Wien. Acad. Ber. LV (2. Abth.), 881; Wien. acad. Anz. 1867, 125; Zeitschr. Chem. 1867, 539; Zeitschr. anal. Chem. VI, 454; Chem. Centr. 1867, 999; Bull. soc. chim. [2] VIII, 448; Instit. 1867, 336. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. III, 147; Zeitschr. Chem. 1868, 125; Chem. Centr. 1867, 296, 305; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 197; Bull. soc. chim. [2] X, 153.

Albumin.

12,76 pC. Wasser, ohne merkliche Zersetzung. Aus der Analyse, bezüglich deren Einzelnheiten wir auf die Abhandlung verweisen müssen, berechnet Theile die nachstehende Zusammensetzung : A für das über Chlorcalcium getrocknete Albumin; B für das reine, wasser- und aschenfrei gedachte Albumin; C theoretische Procente, nach der aus B berechneten Formel $C_{74}H_{124}N_{17}SO_{23}$.

	C	H	N	S	O	Asche	Wasser
A	45,85	7,80	12,10	1,64	—	2,30	12,76
B	53,98	7,51	14,24	1,93	22,34	—	—
C	53,82	7,51	14,42	1,93	22,34	—	—

Bezüglich des Wassergehalts nimmt Theile an, dafs derselbe mindestens 2 Mol. betrage, von welchen 1 Mol. bei 100°, das andere aber bei 130° entweiche. Die im Mittel 2,3 pC. betragende Asche des Albumins enthält, nach Abzug von 18,77 pC. Kohle (die indessen in der oben unter A gegebenen Zahl nicht abgezogen ist!) :

SiO_2	NaCl	NaO, CO_2	CaO, SO_3	CaO, CO_2	Fe_2O_3, PO_5	Al_2O_3, PO_5	3 CaO, PO_5	MgO	X*)	Summe
3,22	2,17	27,94	12,21	6,84	10,10	15,04	10,94	8,48	2,68	99,62

*) In Salzsäure Unlösliches.

Theile macht ferner noch Angaben über die beim längeren Stehen einer Lösung von Vitellin (dem in Aether und Alkohol löslichen Theil des Eidotters) in concentrirter Kalilauge sich bildenden Producte. Es sind diefs, aufser Leucin und Tyrosin, braune, extractartige, in Alkohol theils lösliche theils unlösliche Körper, die nicht völlig rein erhalten wurden und deren mitgetheilte Zusammensetzung deshalb keinen Werth hat.

Derselbe Chemiker (1) hat ferner eine Reihe von Versuchen angestellt über die Menge von Ammoniak, welche sich bei der Destillation von thierischem oder pflanzlichem Eiweifs mit einer alkoholischen Kalilösung oder Barytwasser entwickelt. Es ergab sich hierbei, dafs annähernd ein Drit-

(1) Aus der Zeitschr. f. deutsche Landwirthe XVII, 302 in Chem. Centr. 1867, 387.

theil des gesammten Stickstoffs in der Form von Ammoniak austritt, und zwar entwickelt sich davon ein Theil gleich anfänglich, der andere erst bei länger dauernder Einwirkung des Alkali's.

Vitellin und Ichthin.

F. Hoppe-Seyler (1) hat zur Aufklärung der aus den S. 776 angeführten Analysen des Eidotters sich ergebenden Thatsache, dafs in dem Alkoholextract ein Körper enthalten sein müsse, der mehr Phosphor als das Protagon enthält, Versuche angestellt. Der in Aether unlösliche Theil des Dotters bildet eine weifsliche, breiig-flockige Masse, die nicht von Wasser, wohl aber von Kochsalzlösung zu einer klar filtrirenden Flüssigkeit aufgenommen wird. Durch Zusatz von Kochsalz bis zur Sättigung wird nichts ausgeschieden, durch einen grofsen Ueberschufs von Wasser und einige Tropfen verdünnter Essigsäure wird dagegen die gelöste Substanz wieder gefällt. Eine derartige concentrirte Lösung stellt der Caviar dar, wie er eingesalzen in den Handel kommt, nur sind hier natürlich Fette, Eihüllen und Farbstoffe auch zugegen. Reibt man Caviar mit etwas Kochsalzlösung zusammen und filtrirt, so erhält man eine von etwas Fett und Farbstoff zuerst getrübte, später klare gelbliche Lösung, die auf Zusatz von Wasser viel leichter noch gefällt wird, als die Dottermasse des Hühnerei's. Behandelt man nun die durch Wasser gefällten Substanzen mit Alkohol bei 30 bis 40° und filtrirt warm, so erhält man beim Verdunsten des Alkoholauszugs einen dem Protagon sehr ähnlichen, in Wasser quellenden, durch Chlornatrium aus der gequollenen Masse ausfällbaren, aber stets weichen und ölige Tropfen bildenden Körper, der in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten der warm gesättigten alkoholischen Lösung unter 0° in Gruppen feiner seideglänzender Nadeln sich ausscheidet.

(1) Med.-chem. Unters. I, 215; Zeitschr. Chem. 1868, 36; Chem. Centr. 1868, 136.

Vitellin und Ichthin.

Auch durch wasserhaltigen Aether lassen sich aus der gesättigten alkoholischen Lösung krystallinische Kugeln ausscheiden. Der Caviar verhält sich in den angegebenen Reactionen wie das Dotter des Hühnerei's. Der in Alkohol unlösliche Theil des Dotters besteht aus Salzen und Eiweifsstoffen, welche letztere jetzt in Kochsalzlösung unlöslich, also coagulirt sind. Sie sind identisch mit dem Vitellin und enthalten im Mittel 0,75 pC. Schwefel; Phosphor ist nur dann darin nachweisbar, wenn die Substanz nicht hinreichend mit warmem Alkohol ausgezogen ist. Bezüglich der Frage, ob der bisher als Vitellin bezeichnete Eiweifsstoff als solcher neben dem in Alkohol löslichen Körper enthalten ist, oder ob beide mit einander verbunden sind und durch die Behandlung mit Alkohol erst getrennt werden, spricht sich Hoppe-Seyler für letzteres aus, denn 1) der phosphorreiche Körper (Lecithin) kann durch Lösungsmittel nicht ohne Veränderung des Vitellins entzogen werden; die Quellung des Lecithins in Wasser, die Ausfällbarkeit durch Kochsalz steht in Widerspruch mit den Eigenschaften der durch Wasser aus dem Dotter ausgefällten Substanz; 2) die durch Wasser ausgefällte Substanz wird von Wasser, welches 1 pro Mille Salzsäure enthält, gelöst, indem sich bald ein Körper ausscheidet, der die Eigenschaften des Lecithins hat; und 3) zeigen die Dotterkugeln und Dotterplättchen in den Eiern der verschiedenen Thierspecies die Reactionen der durch Wasser aus der Dottermasse ausfällbaren Substanz und geben an Alkohol Lecithin ab. — Bezüglich des Vorkommens des Lecithins hebt Hoppe-Seyler noch hervor, dafs schon Virchow dasselbe neben einem Eiweifsstoffe in den Dotterplättchen nachgewiesen habe, dafs die von Valenciennes und Fremy als Ichthin bezeichnete Substanz der Dotterplättchen der Knorpelfische reich an Phosphor sei und dafs sich in den Blutkörperchen, im Blutfibrin und Blutserum, in den Erbsen u. s. w. vitellinartige Körper

Vitellin und Lecithin. finden, welche durch verdünnte Salzsäure, so wie durch Alkohol in Albuminstoffe und Lecithin gespalten werden.

Diakonow (1) theilt vorläufig einige Resultate einer näheren Untersuchung der phosphorhaltigen Körper der Hühner- und Störeier mit. Der ätherische Auszug des Dotters der Hühnereier enthält eine sehr bedeutende Menge eines phosphorhaltigen Körpers, der von Fett und gelbem Farbstoff nicht zu trennen ist. Beim Kochen des vom Aether befreiten Auszugs mit Barytwasser bildet sich, neben Stearinsäure und einer flüssigen fetten Säure, deren Bleisalz in Aether löslich ist, eine organische Base (Neurin), deren Platinsalz, $G_5H_{14}NOCl$, $PtCl_2$, wahrscheinlich triklinometrisch krystallisirt. Durch Salzsäure wird der phosphorhaltige Körper ebenfalls zersetzt, indem die eben genannten fetten Säuren sich ausscheiden, während Neurin neben einer phosphorhaltigen organischen Säure gelöst bleibt. — Der in Aether unlösliche Theil des Eidotters enthält neben Vitellin verschiedene andere in Wasser lösliche Stoffe, namentlich Zucker. Behandelt man denselben, nach dem Waschen mit Wasser, bei 40 bis 45° mit absolutem Alkohol, so geht eine hygroscopische, leicht schmelzbare, schon oberhalb 55° sich braun färbende Substanz in Lösung, deren Gehalt an Phosphorsäure bei verschiedener Bereitung zwischen 6,7 und 7,9 pC. schwankt. Mit Barytwasser oder Salzsäure bilden sich dieselben Zersetzungsproducte wie aus dem Lecithin des Aetherauszugs oder wie aus Protagon. — Ganz so verhielten sich die in Aether oder Alkohol löslichen Substanzen der Störeier (Caviar).

J. L. Parke (2) befolgte zur Ermittelung der Menge der einzelnen Bestandtheile des Eidotters das nachstehende Verfahren. Das von dem Eiweifs getrennte Dotter wurde

(1) Med.-chem. Unters. I, 221; Zeitschr. Chem. 1868, 154; Chem. Centr. 1868, 138. — (2) Med.-chem. Unters. I, 209; Zeitschr. Chem. 1868, 157; Chem. Centr. 1868, 134.

Vitellin und Ichthin.

mit Aether erschöpft, bis die abgegossene Flüssigkeit farblos erschien, der Rückstand dann bei 45 bis 50° mit Alkohol behandelt und warm filtrirt. Die auf dem Filter zurückbleibenden Substanzen (Albuminstoffe und unorganische Salze) wurden zur Entfernung der löslichen Salze mit Wasser gewaschen, der nun bleibende Rückstand getrocknet, gewogen, verascht und das Gewicht der Asche bestimmt. Die Aether- und Alkoholextracte wurden nach dem Abdestilliren im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, der Rückstand gewogen, und dann beide, aber getrennt, mit concentrirter alkoholischer Kalilösung durch etwa siebenstündiges Sieden verseift. Der verseifte Aetherextractrückstand wurde, nach vollständigem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade, in Wasser (auf etwa 40 Grm. Dotter mindestens ein Liter) gelöst und durch Schütteln mit Aether das Cholesterin entzogen; die wässerige Lösung giebt dann, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, die im luftverdünnten Raum zu trocknenden fetten Säuren an den Aether ab. In der verdampften sauren wässerigen Lösung wurde nach dem Verdampfen und Schmelzen mit Soda und Salpeter die Phosphorsäure bestimmt. Der Alkoholextractrückstand wurde, nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilösung und Verdunsten des Alkohols, in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, die abgeschiedenen fetten Säuren abfiltrirt und direct bestimmt und dann in der sauren Lösung die Phosphorsäure ebenfalls ermittelt. Es wurden so für 100 Th. Dotter erhalten :

	A Frisches Eidotter	B Am 10. Tag der Bebrütung	C Am 17. Tag der Bebrütung
Aetherextract	31,391	23,542	35,417
Darin: Cholesterin . .	1,750	1,281	1,461
Darin: Fette Säuren . .	25,953	19,560	29,513
Darin: Protagon (ber.) .	17,422	15,509	17,981
Alkoholextract	4,826	4,039	4,516
Darin: Fette Säuren .	2,949	2,332	2,746
Darin: Protagon . . .	10,031	8,019	9,362

Vitellin und Lecithin.

	A Frisches Eidotter	B Am 10. Tag der Bebrütung	C Am 17. Tag der Bebrütung
Lösliche Salze . . .	0,353	0,287	0,430
Albuminstoffe	15,626	14,201	13,942
Unlösliche Salze . . .	0,612	0,623	0,908
Summe der festen Stoffe	52,808	42,692	55,213.

Die aus der ermittelten Phosphorsäure berechnete Menge an Protagon beträgt bei dem Alkoholextract mehr als das Gesammtgewicht des letzteren, was darauf hindeutet, dafs darin noch eine andere, an Phosphorsäure reichere Substanz zugegen sein mufs. Parke überzeugte sich indessen, dafs diefs nicht Glycerinphosphorsäure ist, da bei der Behandlung des getrockneten Alkoholextracts mit schwacher Kochsalzlösung die phosphorsäurehaltige Substanz sich nicht löste.

Nach Diakonow (1) ist sowohl im Eigelb als in der Zahnpulpe und in den Knochen junger Thiere Lecithin (2) und eine in Alkohol und Aether lösliche Kalkverbindung enthalten. Er erklärt daher die Thatsache, dafs die Knochen des Hühnerfötus mehr phosphors. Kalk enthalten als das Ei, durch die Annahme, dafs der phosphors. Kalk derselben theilweise aus diesen beiden Substanzen (von welchen das Lecithin leicht unter Bildung von Glycerinphosphorsäure und Phosphorsäure zerfällt) entsteht. Er vermuthet, dafs auch die weitere Entwickelung der Knochen mit Verbrauch von Lecithin verbunden ist. — In der Muskelsubstanz und im Myosin fand Diakonow nur sehr kleine Mengen von Lecithin, wahrscheinlich mit Protagon gemengt; in den starren Muskeln aber neben Milchsäure noch bedeutende Mengen von Glycerinphosphorsäure. Die Phosphate der Muskeln können daher in diesen selbst entstehen.

(1) Aus Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1867, 673 in Zeitschr. Chem. 1867, 316. — (2) Jahresber. f. 1851, 589, 598; f. 1856, 711.

Farbstoff des Eigelbs.

Bei der Behandlung von nicht coagulirtem Hühnereidotter mit Aether erhält man nach G. Städeler (1) eine Lösung, welche beim Verdunsten einen gelben, aus dem Fett und dem Farbstoff bestehenden Rückstand hinterläfst. Nach der Verseifung mit 5procentiger Natronlauge läfst sich der verseiften Masse der Farbstoff durch Schütteln mit Aether entziehen, was beweist, dafs das Eigelb keinen Gallenfarbstoff enthält, da die Verbindung des Bilirubins mit Natron in Aether unlöslich ist. Der ätherische Auszug hinterläfst nun ein tief goldgelb gefärbtes, nicht oder nur schwer verseifbares Fett, welches allmälig durch Abscheidung von Cholesterin zu einer butterartigen Masse erstarrt. Dieses farbstoffreichere Fett hat grofse Aehnlichkeit mit dem hämatoïdinhaltigen Fett der Eierstöcke. Es färbt sich mit wenig concentrirter Salpetersäure rein blau, löst sich in Aether und Chloroform mit goldgelber Farbe, und untersalpetersäurehaltige Salpetersäure entfärbt die vorher mit Weingeist vermischte Lösung ohne Farbenspiel. Mit Schwefelkohlenstoff erhält man eine orangefarbene Lösung und durch Ammoniak läfst sich der Lösung in Chloroform der Farbstoff nicht entziehen. Diefs scheint dafür zu sprechen, dafs der Farbstoff des Eigelbs Hämatoïdin oder ein sehr nahe verwandter Körper ist.

Hämatoïdin.

F. Holm (2) hat Mittheilungen über das Hämatoïdin gemacht. Man erhält diesen Farbstoff am leichtesten aus den gelben Körpern des Eierstocks der Kuh. Die mit der Scheere ausgeschnittenen, von dem umgebenden Gewebe möglichst getrennten gelben und rothen Körperchen werden mit Glaspulver zu einem feinen Brei zerrieben und mit Chloroform digerirt. Die abfiltrirte, tief goldgelbe Lösung hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten eine dickflüssige

(1) J. pr. Chem. C, 148; Zeitschr. Chem. 1867, 415; Chem. Centr. 1867, 712; N. Rep. Pharm. XVI, 697; Bull. soc. chim. [2] VIII, 62. — (2) J. pr. Chem. C, 142; Zeitschr. Chem. 1867, 414; Bull. soc. chim. [2] VIII, 60.

Hämatoïdin. gelbrothe Fettmasse, aus der sich allmälig das Hämatoïdin in dem Murexid ähnlichen Krystallen abscheidet, während das Fett um die Krystalle die Färbung verliert. Die Trennung beider geschieht nur schwierig durch anfängliche Entziehung des flüssigen Fetts mittelst Alkohol, schliefsliche Behandlung mit wenig reinem Aether und rasches Abfiltriren der auch Farbstoff enthaltenden Lösung von den Krystallen. Das mit Aether gereinigte Hämatoïdin ist nicht mehr cantharidengrün, sondern der frisch bereiteten Chromsäure ähnlich. Es löst sich in Chloroform mit goldgelber, in Schwefelkohlenstoff mit flammendrother Farbe, die bei Verdünnung orange erscheint. In Aether ist es etwas weniger, in Alkohol und Wasser gar nicht löslich, eben so wenig in Ammoniak, Natronlauge, verdünnten nicht oxydirenden Mineralsäuren und verdünnter Essigsäure. Beim Erwärmen mit Eisessig bildet sich eine goldgelbe Lösung. Versetzt man die essigs. Lösung mit einem Tropfen rother oder auch verdünnter Salpetersäure, so färbt sie sich rasch vorübergehend blau. Die mit Weingeist versetzte Lösung in Chloroform oder Aether zeigt dagegen mit Salpetersäure weder eine blaue Färbung, noch die Farbenreaction des Bilirubins; die gelbe Lösung wird nur entfärbt. — Von dem Hauptfarbstoff der Galle, dem Bilirubin, unterscheidet sich das Hämatoïdin hauptsächlich durch nachstehendes Verhalten : Bilirubin löst sich in Schwefelkohlenstoff mit goldgelber, in Hämatoïdin mit flammendrother oder bei grofser Verdünnung mit orangerother Farbe; Bilirubin ist in Aether unlöslich, in Alkalien leichtlöslich, Hämatoïdin in Aether leichtlöslich, in Alkalien unlöslich. Der Lösung in Chloroform läfst sich das Bilirubin (aber nicht das Hämatoïdin) durch Ammoniak oder Alkalien vollständig entziehen, welches Verhalten auch zur Trennung beider benutzt werden kann. Das Bilirubin zeigt, auch wenn es nur spurweise vorhanden ist, in weingeistiger Lösung mit salpetriger Salpetersäure ein prachtvolles

Farbenspiel von Grün, Blau, Violett, Roth und Gelb, während eine Hämatoïdinlösung nur einfach entfärbt wird.

Myelin.

C. Neubauer (1) hat gezeigt, daſs die eigenthümlichen Myelinformen (2) sich auch bei Ausschluſs von Cholesterin und Protagon erhalten lassen. Bringt man ein Tröpfchen Oelsäure auf ein Objectglas und läſst nach dem Auflegen des Deckgläschens ein Tröpfchen Ammoniak zuflieſsen, oder setzt man der weiſsen schmierigen Mischung von Oelsäure und Ammoniak ein Tröpfchen Wasser zu, so zeigen sie sich unter dem Mikroscop in groſser Schönheit. Caprylsäure und Caprinsäure geben dieselben ebenfalls, wenn man ein Tröpfchen derselben mit Ammoniak mischt und nach dem Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks wenig Wasser zusetzt. Da die von Neubauer benutzte (aus Mandelöl dargestellte) Oelsäure sorgfältig gereinigt und die beiden anderen Säuren aus der Aethylverbindung abgeschieden und vollkommen rein waren, ein Cholesteringehalt derselben daher nicht angenommen werden kann, so betrachtet Neubauer die Myelinbildung als ein bloſses physikalisches Phänomen, das wahrscheinlich mit sehr verschiedenen Körpern und unter verschiedenen Bedingungen eintreten kann und weder für Cholesterin noch für Protagon characteristisch ist.

Thierchemie. Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

M. v. Pettenkofer und C. Voit (3) haben im Verfolg Ihrer im vorjährigen Bericht S. 723 angeführten Untersuchung nun auch den Einfluſs geprüft, welchen Ruhe und Arbeit, verschiedene Kost und Hunger auf den Stoffwechsel haben. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, stellten Sie diese Versuche (I bis XIV der folgenden Tabelle)

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 189. — (2) Jahresber. f. 1862, 507; f. 1865, 649. — (3) Aus Sitzungsber. der Bayerischen Academie der Wissenschaften, mathematisch-physikal. Classe, 1867, I, im Auszug in Chem. Centr. 1867, 289; Zeitschr. Chem. 1867, 30; N. Rep. Pharm. XVI, 257; N. Arch. ph. nat. XXIX, 244; Phil. Mag. [4] XXXIV, 30.

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

	Versuche bei								
	Hunger				mittlerer Kost				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	Ruhe	Nacht vor III	Ruhe	Arbeit	Ruhe	Ruhe	Ruhe	Arbeit	Arbeit
Kohlensäure :									
ausgeschieden bei Tag .	427	—	379	930	533	539	527	885	828
„ „ Nacht	312	360	316	257	379	404	403	400	306
in 24 Stunden . .	738		695	1187	912	943	930	1285	1134
Wasser :									
ausgeschieden bei Tag .	444	—	463	1425	344	534	446	1095	1035
„ „ Nacht	385	428	351	352	484	475	511	947	377
in 24 Stunden . .	829		814	1777	828	1009	957	2042	1412
Harnstoff :									
ausgeschieden bei Tag .	15,9	—	14,4	11,9	21,5	17,8	19,2	20,1	18,9
„ „ Nacht	10,9	14,7	11,9	13,1	15,7	17,6	18,0	16,2	18,4
in 24 Stunden . .	26,8		26,3	25,0	37,2	35,4	37,2	36,3	37,3
Sauerstoff :									
aufgenommen bei Tag .	450	—	420	922	235	469	418	295	795
„ „ Nacht	330	339	323	150	474	450	449	660	211
in 24 Stunden . .	780		743	1072	709	919	867	955	1006
Verhältnißzahl des Sauerstoffs :									
bei Tag	69	—	66	73	175	84	92	218	67
„ Nacht	69	77	71	124	58	65	65	44	106
in 24 Stunden . .	69		68	80	94	74	78	98	82

an demselben gesunden und kräftigen, 70 Kilogrm. schweren Arbeiter an, welcher zu den früheren als Object gedient hatte. Ein besonderer Versuch (XV) wurde mit einem schwächeren und schlecht genährten Mann von 54 Kilogrm. Gewicht ausgeführt. Die 24stündige Beobachtung wurde in zwei 12stündige Hälften — von 8 Uhr Morgens bis 8 Uhr Abends und von 8 Uhr Abends bis 8 Uhr Morgens — getrennt. In den Hungerversuchen nahm der Mann schon 12 Stunden vor Beginn nur noch Luft und Wasser auf; im Versuch II trat er nach dem Abendessen in den Apparat; in den anderen Fällen, mit Ausnahme von XIV, wurde die ganze auf 24 Stunden treffende Nahrung in der ersten Hälfte des Versuchstages gereicht. Der Versuch V wurde am 31. Juli 1866, Versuch VIII am 3. August 1866

	Versuche bei					
	Eiweifsreicher Kost		Stickstofffreier Kost		Morgens u. Abends gleicher Kost	Mittlerer Kost
	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
	Ruhe	Ruhe	Ruhe	Ruhe	Ruhe	Ruhe
Kohlensäure :						
ausgeschieden bei Tag .	580	596	508	522	481	396
" " Nacht	423	442	331	—	451	290
in 24 Stunden . .	1003	1038	839		932	686
Wasser :						
ausgeschieden bei Tag .	696	644	566	681	535	469
" " Nacht	414	563	359	—	536	427
in 24 Stunden . .	1110	1207	925		1071	896
Harnstoff :						
ausgeschieden bei Tag .	23,2	31,3	16,5	13,7	18,5	20,0
" " Nacht	32,6	38,4	11,2	—	20,3	18,6
in 24 Stunden . .	55,8	69,7	27,7		38,8	38,6
Sauerstoff :						
aufgenommen bei Tag	632	566	523	551	397	379
" " Nacht	218	310	285	—	453	215
in 24 Stunden . .	850	876	808		850	594
Verhältnifszahl des Sauerstoffs :						
bei Tag	67	77	71	69	88	76
bei Nacht	141	104	84	—	72	101
in 24 Stunden . .	90	86	75		80	84

ausgeführt, alle übrigen, mit zwei- oder mehrtägigen Intervallen, vom 11. December 1866 bis zum 30. Januar 1867. In der obigen Zusammenstellung der Resultate ist mit „Verhältnifszahl des Sauerstoffs“ der von 100 Th. aufgenommenem Sauerstoff in der Kohlensäure ausgeathmete Antheil bezeichnet. Alle Gewichtsmengen sind in Grammen gegeben.

Aus dem während des Hungerns ausgeschiedenen Stickstoff (in Harn und Koth), der ausgeschiedenen Kohlensäure und dem aufgenommenen Sauerstoff ergiebt sich, dafs der Hungernde nur von dem Fleisch und Fett seines eigenen Körpers lebt. Unter sonst gleichen Bedingungen ist bei demselben Menschen die Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure geringer im hungernden Zustande als bei Genufs

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

von Nahrung, allein die Unterschiede sind nicht so erheblich, wie sie früher bei Hunden gefunden wurden. Die ausgeschiedene Kohlensäure betrug während 24 Stunden in der Ruhe 717 Grm. bei Hunger, 928 Grm. bei mittlerer Kost; bei Arbeit 1187 Grm. während des Hungerns und 1209 Grm. bei mittlerer Kost. Der gesunde wohlgenährte Mensch besitzt demnach im eigenen Körper einen genügenden Nahrungsvorrath, um ein 36 stündiges Fasten im Stoffwechsel kaum bemerklich werden zu lassen. Ein ähnliches Verhältniſs wie für die Kohlensäure zeigt sich auch für das während 24 Stunden durch Haut und Lungen abgeschiedene Wasser und für den aufgenommenen Sauerstoff. Im Mittel betrug in 24 Stunden :

	Während der Ruhe		Während der Arbeit		
	bei Hunger	bei mittlerer Kost	bei Hunger	bei mittlerer Kost	
das ausgeschiedene Wasser . . .	822	931	1777	1727	Grm.
der aufgenommene Sauerstoff . .	761	882	1072	980	„

Daſs bei Arbeit und Hunger mehr Sauerstoff verbraucht wird als bei mittlerer Kost, erklärt sich daraus, daſs die letztere an Kohlehydraten reich ist, während beim Hungern Fleisch und Fett oxydirt werden müssen. Die Zusammenstellung zeigt aber zugleich die noch nicht erklärte Thatsache, daſs der hungernde Organismus stets eine gröſsere Menge von Sauerstoff aufnimmt als zur Verbrennung von Fett und Eiweiſs nothwendig wäre. — Die 24 stündigen Harnstoffzahlen bestätigen, daſs bei Arbeit nicht mehr Eiweiſs zersetzt wird als in der Ruhe; sie zeigen sich aber den Kohlensäure- und Sauerstoffzahlen nicht proportional. Bemerkenswerth ist endlich noch, daſs bei dem schlecht genährten Mann, der die gleiche Menge von Nahrung wie der kräftige mit Appetit verzehrte, dennoch sowohl die Sauerstoffaufnahme als die Kohlensäureausscheidung während der 24 Stunden des einzigen Versuchs (XV) niedriger blieb, als bei jenem. — Zur Vergleichung der Ergebnisse in den beiden Tageshälften ist in der folgenden Tabelle

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

die Menge der in 24 Stunden ausgeschiedenen Kohlensäure, des Wassers, Harnstoffs und die des aufgenommenen Sauerstoffs = je 100 gesetzt und der auf den Tag oder die Nacht fallende Antheil derselben gegeben. Die Versuchsnummern haben die oben angegebene Bedeutung.

	Kohlensäure-Procente		Wasser-Procente		Harnstoff-Procente		Sauerstoff-Procente	
	bei Tag	bei Nacht	bei Tag	bei Nacht	bei Tag	bei Nacht	bei Tag	bei Nacht
I	58	42	54	46	59	41	58	42
III	55	45	57	43	54	46	57	43
IV	78	22	82	18	48	52	86	14
V	58	42	42	58	58	42	33	67
VI	57	43	53	47	50	50	51	49
VII	57	43	47	53	51	49	48	52
VIII	69	31	54	46	54	46	31	69
IX	73	27	73	27	51	49	79	21
X	58	42	63	37	42	58	74	26
XI	58	42	53	47	45	55	65	35
XII	61	39	61	39	61	39	65	35
XIV	52	48	50	50	48	52	47	53
XV	57	43	52	48	52	48	64	36

Die früher gefundene Regelmäſsigkeit, daſs die Aufspeicherung des Sauerstoffs überwiegend bei Nacht erfolgt, wird durch diese Resultate nicht unter allen Bedingungen bestätigt. Bei eiweiſsreicher oder überhaupt bei reichlicher Kost kann der Körper auch am Tage einen Vorrath von Sauerstoff zur späteren Verwendung aufnehmen; wahrscheinlich fällt dieser Vorgang in die Zeit des Ueberganges der verdauten Eiweiſskörper in den Säftestrom.

C. W. Heaton (1) kommt durch Berechnungen zu dem Resultat, daſs die Oxydationsprocesse, von welchen die Entwickelung der Muskelkraft abhängig ist, nicht in den Geweben auſserhalb der Blutgefäſse, sondern in den Capillaren selbst stattfinden.

(1) Phil. Mag. [4] XXXIII, 341.

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

J. Douglas (1) zeigt, ebenfalls durch Berechnungen, dafs der Stickstoffgehalt der Nahrung (der Sträflinge im Gefängnifs zu Madras), auf Muskelsubstanz berechnet, nur 143300 bis 146800 Meterkilogrm. Muskelarbeit entsprechen, also nicht einmal für die innere Arbeit der Circulation und Respiration (welche nach Frankland's Berechnung etwa 160000 Meterkilogrm. entspricht) ausreichen würde. Die Zersetzung der Muskelsubstanz kann daher nicht die Quelle der äufseren Kraftwirkungen sein.

E. A. Parkes (2) hat die von Fick und Wislicenus (3) bezüglich des Zusammenhangs zwischen der Stickstoffausscheidung und der Muskelarbeit erhaltenen Resultate durch Versuche von längerer Dauer controlirt, bei welchen der Betrag des unter sehr verschiedenen Bedingungen — bei stickstoffhaltiger und bei stickstofffreier Nahrung, in der Ruhe und bei der Arbeit — ausgeschiedenen Stickstoffs, und theilweise auch das ausgeschiedene Chlornatrium, die Phosphorsäure und Schwefelsäure bestimmt wurden. Wir können hier nur über die wesentlichsten Ergebnisse dieser ausgedehnten Untersuchung berichten. — In einer ersten Versuchsreihe, welche über das Verhältnifs zwischen der Stickstoffsecretion bei stickstofffreier und gewöhnlicher Nahrung Aufschlufs geben sollte, wurde den beiden gesunden und kräftigen Männern (S. von 75 Kilogrm. und T. von 56 Kilogrm. Körpergewicht) (I) während vier Tagen ihre gewöhnliche Nahrung und Beschäftigung gegeben; hierauf (II) zwei Tage der Ruhe mit stickstofffreier Nahrung (Kuchen von Arrow-root, Zucker und caseïnfreier Butter, nebst Thee ohne Milch), dann (III) abermals vier Tage lang die gewöhnliche Nahrung und

(1) Phil. Mag. [4] XXXIV, 273; Sill. Am. J. [2] XLV, 110; Chem. Centr. 1868, 101. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XV, 339; XVI, 44; im Auszug Instit. 1868, 255; Chem. Centr. 1868, 103, 113. — (3) Jahresber. f. 1866, 729.

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

Beschäftigung; hierauf (IV) zwei Tage mit stickstofffreier Nahrung wie bei I und starker Bewegung (Marsch von 38 Kilometer am ersten, von 52,7 Kilometer am zweiten Tag), und zuletzt (V) nochmals vier Tage lang die gewöhnliche Nahrung und Arbeit. — In der ersten Periode wurde im Harn für 1 Kilogrm. Körpergewicht täglich ausgeschieden in Grm.:

	Harnstoff	Stickstoff	
		des Harnstoffs	im Ganzen
von S.	0,517	0,241	0,265
von T.	0,512	0,239	0,265

aus welchen Zahlen ein inniger Zusammenhang zwischen dem Körpergewicht und der Secretion der Harnbestandtheile hervorgeht. Der Ueberschufs an Stickstoff, welchen der schwerere Mann ausschied, schien nicht durch reichlichere Nahrung, sondern durch ein Minus in der Darmausscheidung veranlafst zu sein (bei S. in 1 Tage 1,642 Grm. Stickstoff, bei T. 1,980 Grm.). In der zweiten Periode nahm das Körpergewicht etwas ab und die Stickstoffausscheidung verringerte sich schnell. Am zweiten Tage wurden im Harn für 1 Kil. Körpergewicht secernirt in Grammen:

	Harnstoff	Stickstoff	
		im Harnstoff	im Ganzen
von S.	0,2034	0,0949	0,1054
„ T.	0,2540	0,1180	0,1420.

Auch der Stickstoff der Excremente war um 1/3 und noch mehr verringert. In der dritten Periode stellte sich das ursprüngliche Körpergewicht wieder her und auch die Stickstoffausscheidung hob sich stetig. Während aber an den 4 Tagen der ersten Periode die Gesammtmenge des Stickstoffs im Harn von S. 71,89 Grm., in dem von T. 53,6 Grm. betrug, wurden in den 4 Tagen dieser Periode von S. nur 51,9 Grm., von T. 44,4 Grm. entleert, so dafs bei S. 19,9 Grm., bei B. 9,2 Grm. Stickstoff im Körper zurückblieben. In der vierten Periode war die Ausscheidung des Harnstoffs während der ersten 36 Stunden geringer als in der Ruheperiode (II), stieg aber wieder in den letzten 12 Stun-

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

den (während der Nachtruhe) und betrug im Ganzen bei S. 0,60 Grm. mehr, bei T. 0,825 Grm. weniger als in der Ruheperiode; der Gesammtstickstoff des Harns war dagegen (nach Parkes' Vermuthung durch vermehrte Secretion von Kreatinin) gesteigert, bei S. um 1,589 Grm., bei B. um 0,223 Grm. Das Verhältniſs des Stickstoffs im Harnstoff zum Gesammtstickstoff des Harns war :

	in der Ruheperiode (II)	Arbeitsperiode (IV)
bei S.	1 : 1,042	1 : 1,126
„ T.	1 : 1,130	1 : 1,178.

Die Stickstoffausscheidung durch den Darm war nur unwesentlich erhöht. Das Körpergewicht von S. verringerte sich um 2 Kilogrm., das von T. um 0,75 Kilogrm. In der fünften Periode stellte sich das ursprüngliche Körpergewicht wieder her. Der Stickstoffgehalt des Harns erreichte die folgenden Werthe, welchen zum Vergleich die der Nach-Ruheperiode (III) beigesetzt sind. Alle Zahlen bezeichnen Gramme :

		1ster Tag	2ter Tag	3ter Tag	4ter Tag	Mittel
			S.			
Harnstoff	III	20,67	25,68	26,29	29,67	25,55
	V	20,80	26,36	28,32	30,10	26,39
Gesammtstickstoff	III	9,703	12,304	13,704	14,260	12,988
	V	10,237	13,065	14,590	15,555	13,361
			T.			
Harnstoff	III	14,40	23,00	25,20	22,99	21,397
	V	23,00	24,36	24,57	21,36	23,322
Gesammtstickstoff	III	7,441	11,48	12,209	13,231	11,095
	V	11,580	13,00	nicht bestimmt	10,395	11,658

Ob die hier bemerkliche Zunahme auf Kosten der Nahrung stattfand oder die Folge des vermehrten Muskelumsatzes war, läſst Parkes unentschieden.

In einer zweiten über 16 Tage ausgedehnten Versuchsreihe beobachtete Parkes die Beziehung der Stickstoffausscheidung zur Arbeit bei Genuſs von Nahrung, deren Stickstoffgehalt bestimmt war und die gerade hinreichte, den Körper auf seinem Gewicht zu erhalten. Die Versuchsdauer umfaſste I, 4 Tage gewöhnlicher Beschäftigung; II, 2 Tage Ruhe; III, 4 Tage gewöhnlicher Beschäftigung;

IV, 2 Tage anstrengender Bewegung (Marsch) und V, 4 Tage gewöhnlicher Beschäftigung. Der Stickstoffgehalt der gemischten täglichen Nahrung betrug 19,61 Grm.; für 16 Tage demnach 313,76 Grm. Im Harn des Mannes S. wurden 303,7 Grm., in dem eines andern Mannes B. (von 70 Kilogrm. Gewicht) 307,3 Grm. und in den Darmentleerungen der Rest erhalten. Der sehr schwankende Gang der Stickstoffausscheidung während der einzelnen Perioden ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich, in welcher die mittlere tägliche Ausscheidung für jede derselben in Grm. gegeben ist.

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

		Harnstoff	Stickstoff			
			a im Harnstoff	b in anderen Verbindungen	Verhältnifs von a : b	Im Ganzen
I	S.	36,754	17,152	0,705	1 : 0,041	17,857
	B.	37,134	17,329	1,173	1 : 0,067	18,502
II	S.	38,346	17,895	1,237	1 : 0,079	19,137
	B.	39,100	18,246	1,225	1 : 0,067	19,471
III	S.	36,125	16,836	0,777	1 : 0,046	17,612
	B.	37,534	17,512	0,972	1 : 0,055	18,485
IV	S.	38,645	18,034	1,607	1 : 0,089	19,646
	B.	40,526	18,912	1,047	1 : 0,055	19,959
V	S.	40,811	19,047	2,006	1 : 0,105	21,054
	B.	38,909	18,157	1,935	1 : 0,106	20,092.

Das Körpergewicht der beiden Männer nahm in der Ruheperiode (II) und eben so in der Periode starker Bewegung (IV) etwas ab, erhob sich aber in den darauf folgenden wieder auf den ursprünglichen Betrag. Der Gang der Stickstoffausscheidung ist dem der ersten Versuchsreihe ganz ähnlich. Sie stieg in der Ruheperiode und zwar am ersten Tage mehr als am zweiten, fiel darauf bei Beschäftigung, namentlich am ersten Tag, und auch bei starker Arbeit, nahm aber in den letzten 12 Stunden derselben wieder so erheblich zu, dafs die Gesammtausscheidung die in der Ruhe übertraf. Sie war endlich in der letzten Periode sogar gröfser als die Stickstoffzufuhr. — Die durch diese Versuche festgestellten Thatsachen : dafs die Stickstoffausscheidung in der Ruhe bei regelmäfsiger Stickstoffzufuhr etwas gesteigert wird, während der Arbeit aber so-

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

wohl bei stickstoffhaltiger als bei stickstofffreier Nahrung abnimmt und nach der Arbeit wieder steigt; ferner dafs nach der Ernährung mit stickstofffreier Kost bei Genufs von stickstoffhaltiger Nahrung ein Theil des Stickstoffs im Körper zurückgehalten wird und zwar mehr nach der Arbeit als nach der Ruhe, stehen mit keiner der bis jetzt gegebenen Theorien im Einklang. Parkes stellt daher die Ansicht auf, dafs der Muskel während seiner Thätigkeit Stickstoff aufnimmt und dafs parallel dieser Assimilation von Stickstoff und durch dieselbe veranlafst, die Zersetzung der das Muskelgewebe umgebenden stickstofffreien Substanzen erfolgt, welche nach Fick und Wislicenus als die Quelle der Kraftwirkungen zu betrachten sind. In der darauf folgenden Ruhe werden die Umsetzungsproducte entfernt und der Muskel verliert zugleich Stickstoff. Der Muskel hat daher zu seiner Thätigkeit allerdings Stickstoff und zwar für vermehrte Arbeit auch proportionale gröfsere Mengen nothwendig, und wenn auch bei stickstofffreier Kost schwere Arbeit verrichtet werden kann, so ist diefs doch nur für kurze Zeit und auf Kosten des Stickstoffgehaltes anderer Körpertheile möglich.

M. v. Pettenkofer und C. Voit (1) halten die Annahme, dafs die Muskelkraft von der Verbrennung der stickstofffreien Nahrungsmittel stamme und die Harnstoffausscheidung nur die Folge einer beständigen Abnutzung der Muskeln sei (2), für unrichtig, schon deshalb, weil diese Abnutzung bei der Arbeit nicht gröfser wird. Sie betrachten es als wahrscheinlicher, dafs die Aufspeicherung des Eiweifses im Körper und die Condensation von Sauerstoff durch dasselbe ein Reservoir für die Muskelkraft bildet, aus welchem nach Willkür (vielleicht durch Austritt von Sauerstoff und unter Bildung von Kohlensäure und Wasser aus Fett) geschöpft werden kann. Die Ansammlung von

(1) Zeitschr. f. Biologie II, 566; Chem. Centr. 1867, 779. — (2) Jahresber. f. 1866, 731.

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

disponibler Kraft erfolgt aber nur langsam und keineswegs proportional der Menge von Verbrennungsproducten, welche in 24 Stunden auftreten. Ehe entsprechend einer reichlicheren Nahrung auch mehr Kohlensäure ausgeschieden wird, mufs zuvor eine gröfsere Menge von Sauerstoff aufgenommen werden, wozu der Körper die Fähigkeit nur allmälig erlangt (vgl. S. 784). Schlecht genährte Personen können daher längere Zeit eine gute Kost geniefsen, ehe sie ihre volle normale Muskelkraft erreichen und bei Diabetikern und Leukämikern ist trotz der reichlichsten Nahrung keine Muskelanstrengung möglich. Pettenkofer und Voit beabsichtigen zur Prüfung dieser Ansicht dem Respirationsapparat die Einrichtung zu geben, dafs die beim Aufenthalt in demselben entwickelte Wärme und die geleistete Arbeit bestimmt werden kann.

Seegen (1) kommt durch Versuche über die Ausscheidung des Stickstoffs der im Körper zersetzten Albuminate zu dem Ergebnifs, dafs es aufser Nieren und Darm noch andere Abzugswege für den Stickstoff der umgesetzten Stickstoffgewebe gebe und dafs unter noch ungekannten Bedingungen zwar aller umgesetzte Stickstoff durch Harn und Koth, unter anderen Einflüssen aber ein Theil desselben auf anderen Wegen, wahrscheinlich durch Haut und Lungen, ausgeschieden werde. Es liege demnach keine Berechtigung vor, die Differenz zwischen Stickstoffeinfuhr durch Nahrung und Ausfuhr durch Harn und Koth als Maafs für den An- oder Umsatz von Körperfleisch anzusehen.

C. Voit (2) hat über die Beziehungen zwischen Kreatin, Kreatinin und Harnstoff im Thierkörper Folgendes mitgetheilt. Die Menge des Kreatins im Fleisch verschiedener

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 357; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1867, 74; J. pr. Chem. CI, 126; Instit. 1867, 304. — (2) Aus Sitzungsber. der bayrischen Academie, mathem.-naturw. Klasse, 1867, I, 364 in N. Rep. Pharm. XVI, 459; Chem. Centr. 1867, 504.

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

Säugethiere scheint annähernd dieselbe zu sein, auch ist sie bei fetten und mageren Thieren nicht wesentlich verschieden. In den todtenstarren (sauer reagirenden) Muskeln, so wie in Muskeln, die bis zum Sauerwerden tetanisirt wurden, ist der Gehalt an Kreatin und, was auffallend erscheint, auch der an Kreatinin verringert. Das Herz enthält der gewöhnlichen Annahme entgegen weniger Kreatin als die willkürlich bewegten Muskeln desselben Thieres, dagegen eine nicht ganz unerhebliche Menge von Kreatinin, das vielleicht in Folge der stark sauren Reaction dieses Muskels aus dem Kreatin entstand. Harnstoff, der im Blut in kleinen Mengen und in den Muskeln nephrotomirter Thiere in ansehnlichen Quantitäten vorkommt, konnte Voit im normalen Muskel eben so wenig wie Liebig nachweisen. Im Blut findet sich nur Kreatin, kein Kreatinin; im sauren Harn sind beide enthalten. Voit fand im täglichen Harn eines Hundes im Mittel bei Hunger 0,5 Grm., bei Fütterung mit 500 Grm. Fleisch 1,5 Grm., mit 1500 Grm. Fleisch 4,9 Grm. Kreatinin. Die Menge des producirten Kreatinins ist daher wie die des Kreatins und des Harnstoffs von der Gröſse der Fleischzersetzung abhängig; sie wird durch anstrengende Arbeitsleistung nicht gesteigert. Im alkalischen Harn (nach der Fütterung mit Leim oder pflanzens. Salzen) findet sich nur Kreatin, kein Kreatinin. Der Pferdeharn enthält allerdings auch das letztere, allein derselbe ist wenigstens bei der Abscheidung wegen des Gehaltes an zweifach-kohlens. Salzen nicht alkalisch. — Nach Genuſs von Kreatin oder Kreatinin ist die Menge des Harnstoffs im Harn nicht vermehrt und nach der Ausschneidung der Nieren oder der Unterbindung der Urethren die Menge des Kreatins in den Muskeln nicht geändert. Hieraus und aus der Thatsache, daſs im Harn annähernd so viel Kreatin (oder Kreatinin) ausgeschieden wird als in dem im Körper zersetzten Fleisch enthalten ist, schlieſst Voit, daſs das im Muskel enthaltene Kreatin bei der Zersetzung desselben nicht weiter verändert wird, sondern als solches oder als

Kreatinin in den Harn übergeht, und dafs der Harnstoff nicht in den Nieren (aus Kreatin), sondern in den Muskeln, dem Blut und den Organen überhaupt entsteht und nur seiner leichten Löslichkeit wegen rasch hinweggeführt wird. — Auf die Erörterungen über das Wesen der Urämie, welche Voit hieran anknüpft, können wir nur verweisen.

Stoffwechsel und Ursprung der Muskelkraft.

E. Klein und H. Verson (1) stellten Versuche an über die Bedeutung des Kochsalzes für den menschlichen Organismus, und folgern daraus, dafs der Mangel an Kochsalz im Blut und den übrigen Säften, ähnlich wie der Mangel an Sauerstoff und überhaupt an gelösten Substanzen, als ein Reiz wirke, der zu einer erhöhten Oxydation Veranlassung gebe. Für diesen durch Kochsalzmangel entstehenden Reiz könne aber der Organismus abgestumpft werden, und es sei anzunehmen, dafs die Menschen auch ohne Zusatz des (als Genufsmittel zu betrachtenden) Kochsalzes zu den Speisen leben könnten.

Zabeline und Dorogof (2) schliefsen aus Versuchen an Thieren, dafs der in den Magen gebrachte dreibasisch-phosphors. Kalk in gröfserer Menge von dem Organismus aufgenommen werde, wenn die Nahrungsmittel Kochsalz enthalten, und dafs dieses letztere auch die Ablagerung des phosphors. Kalks in den Knochen oder deren Neubildung beschleunige. — Bei ähnlichen Versuchen fanden Zabeline und Wasilewsky (3), dafs metallisches Eisen nur in dem Fall assimilirt werde, wenn die Nahrung Kochsalz enthält, und Woronichin (4) glaubt aus einigen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs Chlornatrium wie auch Chlorkalium die Aufnahme des Eisens begünstigen, dafs aber unter dem Einflufs des Chlorkaliums auch mehr Eisen durch den Organismus wieder abgeschieden werde.

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 627; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1867, 105; J. pr. Chem. CI, 62; Instit. 1867, 326. — (2) N. Petersb. acad. Bull. XII, 161. — (3) Ebendas. XII, 164. — (4) Ebendas. XII, 311.

Nach E. Husson (1) werden kiesels. Alkalien selbst in sehr verdünnter Lösung im Magen vollkommen unter Ausscheidung von Kieselsäure zersetzt, wenn sie nur in so geringer Menge gegeben werden, dafs der Mageninhalt sauer bleibt. In das Blut gehen sie erst dann über, wenn der Magensaft alkalisch bleibt, und man findet die Kieselsäure dann nur spurweise oder gar nicht im Blut, Gehirn, den Knochen, der Leber und Galle, dagegen in merklicher Menge in den Muskeln, der Milz und namentlich im Harn.

Verdauung. W. Kühne (2) überzeugte sich, dafs der von der 5 bis zur 8 Stunde nach reichlicher Nahrung von Hunden abgesonderte, zähflüssige und stark alkalische Pankreassaft beträchtliche Mengen von gekochtem Eiweifs oder Blutfibrin bei 40° in $1^1/_2$ bis 3 Stunden ohne alle Fäulnifs zu einer geruchlosen Flüssigkeit auflöst. Auch künstlicher Pankreassaft, d. h. die durch mehrstündige Digestion der Drüse mit Wasser erhaltene milchige Flüssigkeit bewirkt diese Umwandlung. Aus dem Fibrin bilden sich hierbei etwa 61 pC. Pepton, 3,8 pC. Tyrosin, 9 pC. Leucin und 26 pC. extractiver Materien, so dafs mittelst Pankreasverdauung mit Leichtigkeit gröfsere Mengen von Tyrosin und Leucin gewonnen werden können. Man zerreibt zu diesem Zweck das (gewogene) Pankreas eines gut genährten und 5 bis 6 Stunden vor dem Schlachten noch reichlich gefütterten Thieres mit etwas Sand und Wasser zu einem feinen Schlamm und digerirt denselben 4 bis 6 Stunden bei 45° mit 10 Th. rohem Blutfibrin und 12 bis 15 Th. Wasser. Die Flüssigkeit wird nun unter Zusatz von etwas Essigsäure zum Sieden erhitzt, durch Leinwand colirt, zum Syrup verdampft und der Rückstand mit starkem Weingeist behandelt, wo Leucin und Tyrosin in Lösung gehen, die

(1) Aus dem Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] XXIV, Nr. 8 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 370. — (2) Berl. acad. Ber. 1867, 120; Arch. f. pathol. Anat. XXXIX, 130; Chem. Centr. 1867, 411; Zeitschr. anal. Chem. VI, 282; Instit. 1867, 309.

nach der Entfernung des Weingeistes durch Wasser getrennt werden. — Verlängert man die Verdauungszeit, so ändern sich die Verhältnisse der Zersetzungsproducte; die immer stärker alkalisch werdende Flüssigkeit nimmt, indem sich ein thonfarbener harziger Niederschlag bildet, den Geruch nach Naphtylamin an und enthält flüchtige Fettsäuren. Zusatz von etwas Salzsäure verlangsamt, kohlens. Natron beschleunigt die Zersetzung. Auch in dem Dünndarm des lebenden Thieres läfst sich bei der Verdauung die Bildung von Pepton, Tyrosin und Leucin nachweisen, und eben so fand Kühne, dafs auch bei der Einwirkung von siedender Schwefelsäure auf Fibrin die Lösung unmittelbar vor der Bildung des Tyrosins und Leucins Pepton enthält.

Veranlafst durch die vorstehende Arbeit von Kühne hat auch Diakonow (1) die Resultate von Versuchen über die Verdauung der Eiweifsstoffe in künstlichem Magen- und Pankreassafte mitgetheilt.

Tolmatscheff (2) folgert aus dem Verhalten des (aus Caviar durch Fällung mit Wasser erhaltenen) Ichthins gegen künstlichen Magensaft und Pepsinlösung, dafs dieser im Magensafte nur wenig lösliche Albuminkörper zu den schwer verdaulichen zu rechnen sei.

D. Severi (3) zieht aus Versuchen über die Veränderungen, welche Gährungen durch künstlichen oder natürlichen Magensaft erleiden, die nachstehenden Schlüsse: Auf die alkoholische Gährung hat das Pepsin für sich wie bei Gegenwart von freier Salzsäure keinen Einflufs; natürlicher Magensaft wirkt dagegen bei gröfserer Menge hindernd, bei kleinerer verzögernd, und diese Wirkung äufsert sich an dem Ferment, nicht an der gährungsfähigen Substanz. Die Milchsäuregährung wird weder durch Pepsin (für sich oder bei Anwesenheit von Salzsäure) noch durch

(1) Med.-chem. Unters. I, 241. — (2) Ebendas. I, 292. — (3) Ebendas. I, 257; Zeitschr. Chem. 1868, 285; Bull. soc. chim. [2] X, 313.

natürlichen Magensaft verhindert und verzögert, dagegen wird die Fäulnifsgährung durch natürlichen Magensaft aufgehoben, obgleich die Thierchen, welche nach Pasteur dabei als Ferment wirken, gesund und kräftig fortleben.

Pepsin. Reines Pepsin erhält man, nach W. Krasilnikow(1), in folgender Weise. Von der Magenfistel des Hundes bei leerem Magen mittelst mechanischen oder electrischen Reizes abgeschiedener Magensaft wird filtrirt und durch Kochen und Neutralisiren auf einen Gehalt an Eiweifs so wie durch Fibrinflocken auf das Lösungsvermögen geprüft. Enthält der Saft weder Eiweifs noch Acidalbumin und löst sich das Fibrin rasch auf, so läfst man ihn durch vegetabilisches Pergament gegen destillirtes Wasser diffundiren, wo die (im Vacuum oder in mäfsiger Wärme einzutrocknende) Pepsinlösung im Dialysator zurückbleibt.

Ernährung der Seidenraupe. F. Dronke (2) folgert aus einer Anzahl von Bestimmungen des Kali-, Natron-, Kalk-, Phosphorsäure- und Kieselsäuregehalts der Blätter des Maulbeerbaums, der Seidenwürmer, Puppenhüllen und Cocons, dafs der Kalkgehalt der Blätter für die Entwickelung der Raupe von grofser Bedeutung sei, und dafs folglich dem kalihaltigen Dünger des Maulbeerbaums auch Kalksalze zugefügt werden sollten.

E. Reichenbach (3) hat, auf Veranlassung von Liebig und ausgehend von dessen Ansicht, dafs der Grund der in Europa aber nicht in China oder Japan so häufig auftretenden Seidenraupenkrankheit in der mangelhaften Ernährung in Folge des unrichtig oder ungenügend zusammengesetzten Futters zu suchen sei, Maulbeerblätter aus verschiedenen Ländern auf ihre Zusammensetzung

(1) Med.-chem. Unters. I, 241; Zeitschr. Chem. 1868, 286; Bull. soc. chim. [2] X, 313. — (2) Compt. rend. LXII, 785. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXLIII, 83; Zeitschr. Chem. 1867, 634; Ann. ch. phys. [4] XII, 494; Bull. soc. chim. [2] IX, 150; J. pharm. [4] VII, 442.

untersucht. Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Analyse für 1000 Th. der trockenen Blätter :

Ernährung der Seidenraupe.

Maulbeerblätter von :	Stickstoff	Proteïnsubst.	Asche (kohlensäurefrei)	KO	CaO	MgO	PO_5	SiO_2	NaCl
Japan I . .	32,3	201	125,9	30,02	37,98	7,35	7,99	41,11	3,41
„ II . .	33,6	210	135,8	32,74	40,11	7,61	7,31	45,13	4,06
China . . .	31,3	195	135,8	32,01	37,42	10,25	6,57	47,23	6,57
Piemont I. . (Tortona)	23,4	146	141,7	34,14	51,04	5,61	5,65	47,58	2,25
„ II .	23,4	146	144,5	23,84	51,90	5,14	5,07	54,36	2,96
„ III .	24,9	155	146,7	24,04	52,84	4,45	6,30	51,74	2,39
Alais (Frankr.)	23,8	148	119,6	33,17	48,37	5,25	6,25	24,24	2,96
Brescia . . .	33,6	210	118,4	26,90	34,98	6,88	8,77	29,32	2,55.

Reichenbach folgert, wie auch Liebig (1), aus den vorstehenden Zahlen, daſs die Zusammensetzung des französischen und des italienischen Maulbeerblatts eine andere ist, als die des chinesischen oder japanesischen. Die Qualität der ersteren genügt nur unvollkommen für die Ernährung der aus China und Japan eingeführten Seidenraupe, die an kräftiges Futter gewöhnt, im französischen und italienischen Blatt diejenigen Stoffe nicht in genügender Menge vorfindet, um eine gleich kräftige, der Krankheit nicht verfallende Nachkommenschaft zu erzeugen. Der Nahrungswerth der italienischen und französischen Maulbeerblätter lasse sich durch geeigneten (phosphorsäurehaltigen) Dünger erhöhen.

L. Lenz (2) kommt durch die Analyse gesunder, fleckenkranker und gelbsüchtiger Seidenraupen zu dem Ergebniſs, daſs die Menge der Trockensubstanz und zwar die organischen Bestandtheile und der Stickstoffgehalt bei den gesunden Seidenraupen mehr beträgt als bei den

(1) N. Rep. Pharm. XVI, 290; Arch. Pharm. [2] CXXXI, 14; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 68. — (2) Aus der allgem. land- und forstwirthsch. Zeitung der k. k. Landwirthschafts-Gesellsch. in Wien in Arch. Pharm. [2] CXXXI, 36.

kranken. Im Aschengehalt zeigten sich nur unbedeutende Differenzen.

Blut.

F. Aronheim (1) hat die Resultate einer Reihe von Versuchen über den Einflufs der Salze auf die Strömungsgeschwindigkeit des Blutes mitgetheilt.

Hämoglobin.

F. Hoppe-Seyler hat die Resultate Seiner Untersuchungen (2) über Blut in einer ausführlichen Abhandlung (3) zusammen zu stellen begonnen, welcher wir zur Ergänzung der früheren Berichte noch das Folgende entnehmen. — Die Trennung der Blutkörperchen vom Plasma läfst sich am Besten durch Mischen des frischen, 10 Minuten lang geschlagenen und durch ein leinenes Tuch filtrirten Blutes mit dem 10fachen Volum einer Mischung von 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 9 Vol. destillirten Wassers, und wiederholtes Auswaschen des abgeschiedenen Magma's mit derselben Flüssigkeit erreichen. — Um die Bestandtheile der Blutkörperchen (welche bei allen Wirbelthieren vorwiegend Hämoglobin, in kleinerer Menge Eiweifsstoffe, die bei der Lösung in Fibrin übergehen, Cholesterin, eine phosphorsäurereiche in Wasser quellende Substanz, Chlorkalium und phosphors. Natron enthalten) zu isoliren, schüttelt man am Besten das ausgewaschene Magma mit wenig Wasser und dem 4- bis 10fachen Volum Aether, zieht den Aether nach mehrstündigem Stehen ab, entfernt alles Cholesterin durch wiederholtes Schütteln mit Aether und filtrirt die rothe wässerige Flüssigkeit. Auf dem Filtrum bleiben die geronnenen Albuminstoffe und bei Hunde-, Meerschweinchen- und Rattenblut auch Hämoglobinkrystalle zurück; in die ätherische Lösung geht nebst allem Cholesterin ein Theil der phosphorsäurehaltigen Substanz, in die wässerige der Rest der letzteren, das Hämoglobin,

(1) Medic.-chem. Unters. I, 265. — (2) Jahresber. f. 1857, 555; f. 1864, 653; f. 1865, 664, 745; f. 1866, 738 ff. — (3) Medic.-chem. Unters. I, 169; im Auszug Zeitschr. Chem. 1868, 243.

die Alkalisalze und (noch unbekannte) stickstoffhaltige Extractivstoffe über. — *Krystallisirtes Hämoglobin* (Oxyhämoglobin). Bei Anwendung von Hunde-, Meerschweinchen-, Ratten- und Eichhörnchenblut verwandelt sich die so erhaltene wässerige Lösung in niedriger Temperatur sogleich zum gröfsten Theil in einen Brei von Hämoglobinkrystallen. Aus Vögelblut erhält man dieselben, indem man die in der angegebenen Weise dargestellte tiefrothe klare Lösung auf 0° abkühlt, unter Umrühren mit ¹/₄ Vol. 80procent. Alkohol, der gleichfalls auf 0° abgekühlt wurde, mischt und nun bei einer Temperatur von — 5 bis — 10° einige Tage der Ruhe überläfst. Zur Reinigung werden die auf einem Filter gesammelten Krystalle mit einer abgekühlten Mischung von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Wasser rasch gewaschen, im Filter geprefst, je nach ihrer Löslichkeit in dem 5- bis 30fachen Volum Wasser zerrührt, im Wasserbad auf 30 bis 40° erwärmt und schnell filtrirt. Man kühlt die Lösung dann auf 0° ab, schüttelt sie mit Luft, mischt sie mit ¹/₄ Vol. Alkohol und überläfst sie der Krystallisation. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung (die auch auf die aus Hunde- und anderem Blut bei Zusatz von Aether ausgeschiedenen Krystalle anwendbar ist) erhält man das Hämoglobin rein, als teigige Masse von zinnoberrother Farbe, die unter 0° getrocknet ein hellziegelrothes Pulver giebt. Aus manchem Blut, insbesondere dem des Menschen, des Rindes, Schafes und Schweins läfst es sich nach diesem Verfahren nicht in gröfserem Mafsstabe erhalten (es bildet sich höchstens ein amorpher Niederschlag) und die Darstellung gelingt überhaupt nur bei starker Winterkälte gut. Ueber 0° färben sich die Lösungen bald durch Zersetzung dunkel und die Krystallisation erfolgt dann nur schwierig. Versetzt man die unter 0° abgekühlte Lösung allmälig mit sehr stark abgekühltem Alkohol, so scheidet sich amorphes Hämoglobin ab, das zwar in Wasser löslich ist, aber durch Alkohol wieder amorph gefällt wird. Alle anderen Darstellungs-

Hämoglobin.

Hämoglobin. weisen fand Hoppe-Seyler weniger zweckmäfsig. — Das *amorphe Hämoglobin* wird im nicht ganz reinen Zustande aus den oben genannten Blutarten in folgender Weise erhalten. Man schüttelt das defibrinirte Blut oder besser die isolirten Blutkörperchen mit Wasser und Aether, fällt nach der Abscheidung des Aethers die wässerige Lösung mit Bleiessig, filtrirt rasch ab und scheidet aus dem Filtrat das Blei durch kohlens. Kali. In die eiskalt gehaltene Lösung trägt man nun pulveriges kohlens. Kali bis zur vollständigen Fällung des Farbstoffs ein, wascht denselben bei 0° mit einer fast gesättigten Lösung von kohlens. Kali aus und prefst ihn zwischen Papier. Durch Diffusion in Wasser kann der gröfste Theil des kohlens. Kali's entfernt werden, wobei aber leicht theilweise Zersetzung eintritt. In derselben Weise läfst sich das amorphe Hämoglobin auch aus der Lösung der Hämoglobinkrystalle fällen. Versetzt man die Lösung (statt mit kohlens. Kali) mit dem mehrfachen Volum Alkohol, so wird ein Theil des Hämoglobins in Wasser unlöslich und durch dasselbe später zersetzt. — Für wiederholt umkrystallisirtes, bei 110 bis 120° getrocknetes Hämoglobin aus Hundeblut I und Gänseblut II fand Hoppe-Seyler jetzt die folgende Zusammensetzung :

	C	H	N	S	Fe	O	PO_5	Summe
I	53,85	7,32	16,17	0,39	0,43	21,84	—	100,00
II	54,26	7,10	16,21	0,54	0,43	20,69	0,77	100,00.

Die im Vacuum bei 0° getrockneten Krystalle erfahren bei 110 bis 120° noch einen haupteächlich von Wasser, zum Theil aber von locker gebundenem Sauerstoff herrührenden Gewichtsverlust, der für die Krystalle des Hundeblutes 3,4 pC., für die des Gänseblutes 7,2 pC. betrug.

Hämoglobin verbindet sich mit Kohlenoxyd, Stickoxyd und Blausäure. Zur Darstellung des krystallisirten *Kohlenoxydhämoglobins* leitet man durch die wässerige Lösung der Blutkrystalle, der Blutkörperchen oder auch des defibrinirten Blutes unter öfterem Umschütteln einen Strom Kohlen-

oxydgas, kühlt die Flüssigkeit auf 0° ab, mischt sie mit $^1/_4$ Vol. Alkohol und überläfst sie bei oder unter 0° der Ruhe. Man erhält so gewöhnlich grofse etwas bläulichroth gefärbte Krystalle, die weniger löslich und weniger leicht zersetzbar sind als die des sauerstoffhaltigen Hämoglobins, mit welchen sie in der äufseren Form übereinstimmen. Die ebenfalls bläulichrothe Lösung giebt im Vacuum in der Wärme ihren Kohlenoxydgehalt allmälig ab (100 Grm. der trockenen Verbindung lieferten 10,2 CC. Kohlenoxyd). Leitet man in die Lösung des Kohlenoxydhämoglobins bei möglichstem Luftabschlufs Stickoxyd ein, so wird dasselbe unter Bildung krystallisirbarer *Stickoxydhämoglobinverbindungen* zersetzt. Auch der Sauerstoff des Oxyhämoglobins wird durch Stickoxyd, wie Hoppe-Seyler jetzt berichtigt, abgeschieden (1). Uebrigens ist die Menge des vom arteriellen Blut absorbirbaren Gases gering. Blut aus der Crural-arterie des Hundes nahm nach Zusatz von Barytwasser 25,4 bis 27,6 Vol-pC., defibrinirtes Hundeblut 23 Vol.-pC., defibrinirtes Rindsblut 31,8 Vol.-pC. (auf 0° und 1 Meter Druck berechnet) auf. Mit Stickoxyd gesättigtes Blut zeigt zwar dieselben beiden Absorptionsstreifen wie das sauerstoffhaltige; das ganze Spectrum ist aber gleichzeitig verdunkelt und der Gang der Aufhellung bei Verdünnung der Lösung von dem des Oxyhämoglobins verschieden. — *Cyanwasserstoffhämoglobin.* Aus einer mit Blausäure versetzten concentrirten Lösung von Meerschweinchen- oder Hundeblut scheiden sich nach Zusatz von $^1/_4$ Vol. Alkohol durch Abkühlung auf 0° Krystalle ab, welche von denen des Oxyhämoglobins nicht zu unterscheiden sind, aber auch nach wiederholtem Umkrystallisiren und nach dem Trocknen im Vacuum noch Blausäure enthalten, die durch Destillation mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Diese

Hämoglobin.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1865, 663.

Hämoglobin. Verbindung ist beständiger als das reine Oxyhämoglobin und ihre Lösung verdunkelt sich über 0° nur unerheblich. Gleichwohl wird das Absorptionsspectrum des Blutes durch Zusatz von Blausäure nicht geändert. Schliefst man eine Lösung von Blut oder von Oxyhämoglobin mit einigen Tropfen Blausäure und nur sehr wenig Luft in eine Glasröhre ein, so zeigt sie nach Monaten noch die beiden Absorptionsbänder des Oxyhämoglobins, während ohne Blausäurezusatz schon nach wenigen Tagen nur noch die Streifen des reducirten Hämoglobins sichtbar sind. Cyanquecksilber wirkt ähnlich wie Blausäure conservirend auf Hämoglobin, während alle anderen Quecksilbersalze, eben so wie alle Säuren dasselbe zerstören. Die Blutkörperchen selbst scheinen übrigens nach Hoppe-Seyler keine Blausäure aufzunehmen.

Nach F. Nawrocki (1) wirkt Schwefelammonium auf Hämoglobin zwar zuerst reducirend, dann aber rasch zersetzend. Eine mit $^{1}/_{3}$ Vol. Schwefelammonium (dem gewöhnlichen Reagens) versetzte Hämoglobinlösung zeigt einen dunkeln Streifen im Roth an der Linie C, der breite Reductionsstreifen (zwischen D und E) wird schmäler und scharf begrenzt und später tritt ein zweiter breiterer Streifen auf, der die Linie E deckt und nach b überragt. Nach dem Erscheinen dieser Streifen, welche in etwa 24 Stunden wieder verschwinden, lassen sich die des Oxyhämoglobins durch Schütteln mit Luft nicht mehr hervorrufen.

Nach W. Preyer (2) bringt auch Mehrfach-Schwefelkalium in Oxyhämoglobinlösungen die beiden Streifen des Spectrums zum Verschwinden, worauf zuerst der Streifen des reducirten Hämoglobins erscheint, später aber, besonders nach gelindem Erwärmen ein schwarzer scharf

(1) Aus Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1867, 177 in Chem. Centr. 1867, 689; Zeitschr. anal. Chem. VI, 285. — (2) Aus Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1867, 259, 274 in Chem. Centr. 1867, 692 ff.; Zeitschr. anal. Chem. VI, 288, 289.

Hämoglobin.

begrenzter Streifen von $D^{7}/_{20}$ bis $^{12}/_{20}$ zu E, und ein schwächerer von $D^{17}/_{20}$ bis $E^{5}/_{8}$ zu b. Die Streifen verschwinden in der Siedehitze indem das Spectrum schattig wird, kehren aber bei rascher Abkühlung wieder. Kohlenoxydhämoglobinlösungen werden durch Schwefelkalium nur in der Siedehitze verändert und geben dann nach dem Erkalten ebenfalls die genannten beiden Streifen. — Verdünnte oder concentrirte Lösungen von Cyankalium bleiben in der Kälte ohne Einwirkung auf das optische Verhalten des Hämoglobins. Erwärmt man die Mischung auf die Körpertemperatur, so verschwinden die beiden characteristischen Absorptionsstreifen und es erscheint ein breites Band, das dem Violett etwas näher liegt als das des reducirten Hämoglobins. In dieser Lösung, die einen gelblichen Farbenton hat, sehr haltbar ist und beim Erhitzen nicht coagulirt, lassen sich durch Einleiten von Sauerstoff die Streifen des Oxyhämoglobins nicht mehr hervorrufen. (Vgl. über den Grund dieses Verhaltens S. 804.) Auf Zusatz von Schwefelammonium verschwindet das breite Band und ein neues Spectrum mit zwei Streifen, von $D^{5}/_{20}$ bis $^{10}/_{20}$ zu E und $D^{15}/_{20}$ zu E bis $E^{2}/_{4}$ zu b erscheint, welches dem des Kohlenoxydhämoglobins sehr ähnlich ist (die Streifen des letzteren liegen $D^{6}/_{40}$ bis $^{17}/_{40}$ zu E und $D^{27}/_{40}$ zu E bis $E^{7}/_{8}$ zu b). Läfst man nun Sauerstoff einwirken, so erscheint das breite Band auf's Neue und nach abermaligem Zusatz von Schwefelammonium wieder die beiden anderen Streifen; die Lösung gerinnt alsdann auch durch Erwärmen. Mit Blausäure und Schwefelammonium treten dieselben Erscheinungen: Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen, Erscheinen des breiten Bandes (Spectrum erster Ordnung) und hierauf der beiden Streifen (Spectrum zweiter Ordnung) ebenfalls nur nach dem Erhitzen und unter Abscheidung von Schwefel ein. Durch Einleiten von Sauerstoff werden dieselben bis zum vorübergehenden Auftreten der Oxyhämoglobinstreifen umgekehrt. Preyer schliefst hieraus, dafs die Verbindungen der Blausäure und des

Hämoglobin. Cyankaliums mit Hämoglobin auch Sauerstoff enthalten, der zwar an Schwefelammonium abgegeben wird, aber fester gebunden ist als derjenige im Oxyhämoglobin, und dafs bei Gegenwart von Blausäure oder Cyankalium das Hämoglobin nicht in Oxyhämoglobin übergehen kann. — In der wässerigen Lösung des Kohlenoxydhämoglobins verschwinden auf Zusatz von Cyankalium die characteristischen Absorptionsstreifen erst beim Erwärmen über 40°, wo das erwähnte breite Band auftritt, das auf Zusatz von Schwefelammonium in der angegebenen Weise weiter verändert wird; durch Schütteln mit Luft läfst sich das breite Band und zuletzt das Kohlenoxydhämoglobinspectrum wieder hervorrufen. Blausäure und Schwefelammonium geben in der Wärme dieselbe Reaction, in der filtrirten mit Luft geschüttelten Lösung treten aber zuletzt die Streifen des Oxyhämoglobins wieder auf. — Nach Hoppe-Seyler(1) erfolgt die Einwirkung des Schwefelkaliums und Schwefelammoniums auf Oxyhämoglobin nur bei Gegenwart von freiem Alkali und beruht auf der Bildung und Reduction des Hämatins. Eben so gehört nach Nawrocki (2) das nach dem Erwärmen von mit Cyankalium versetzter Hämoglobinlösung auftretende breite Absorptionsband nicht dem Hämoglobin, sondern dem Hämatin an. Man erhält dasselbe sogleich und in der Kälte, wenn vor dem Zusatz von Cyankalium die Hämoglobinlösung durch Aetzkali zersetzt wurde.

Hämatin. Mischt man nach Nawrocki (3) verdünntes Blut mit etwas Essigsäure und dem gleichen Volum Aether, so nimmt dieser fast die ganze Menge des Hämatins auf und zeigt das Absorptionsspectrum desselben (einen Streifen der mit C zusammenfällt, einen zweiten vor E und einen dritten schwächeren zwischen b und F) viel deutlicher als

(1) Med.-chem. Unters. I, 299. — (2) Aus Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1867, 545 in Chem. Centr. 1867, 695. — (3) In der S. 802 angef. Abhandlung.

die mit Essigsäure versetzte Blutlösung selbst. — Alkalische Hämatinlösungen (Häminkrystalle oder Wittich'sches Hämatin (1) in Ammoniak gelöst) geben ein Spectrum mit einem zwischen C und D liegenden Streifen; nach der Behandlung mit Eisenoxydul- oder Zinnchlorürlösung (2) aber zwei andere, die beim Schütteln mit Luft nicht verschwinden und auch in der rothen ätherischen Lösung (durch Mischen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Eisessig und Aether erhalten) noch einige Zeit sichtbar sind, in dieser aber später wieder in die drei Streifen der normalen Hämatinlösung übergehen. Versetzt man dagegen die alkalische Hämatinlösung mit Schwefelammonium, so zeigt die Lösung dieselben Streifen wie das Hämoglobin bei gleicher Behandlung, und Aether nimmt aus derselben bei Zusatz von Essigsäure nichts mehr auf. Auch sehr verdünnte Lösungen von gefaultem Blut geben diese Reaction mit Schwefelammonium noch deutlich.

Hämin.

Zur Darstellung der Häminkrystalle fand Hoppe-Seyler (3) die folgende Modification des Verfahrens von Gwosdew (4) zweckmäfsig. Man coagulirt Blut durch Eintragen in Alkohol oder kochendes Wasser, übergiefst das abfiltrirte noch feuchte Coagulum mit Alkohol, dem einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt wurden, digerirt in der Wärme und filtrirt. Die braune Lösung wird mit einer gesättigten Lösung von essigs. Natron versetzt, sodann nahezu mit kohlens. Natron gesättigt und zur Abscheidung des Hämatins, wenn diese nicht erfolgt sein sollte, entweder Wasser zugesetzt oder Alkohol abdestillirt. Der abfiltrirte, ausgewaschene und an der Luft getrocknete Niederschlag ist zur Behandlung mit Chlornatrium und Essigsäure geeignet. Derselbe löst sich langsam in verdünntem Ammoniak, sowie in (mit kohlens. Kali

(1) Jahresber. f. 1854, 692. — (2) Jahresber. f. 1864, 652. — (3) Med.-chem. Unters. I, 298; Chem. Centr. 1867, 697; Zeitschr. Chem. 1868, 288; Bull. soc. chim. [2] X, 311. — (4) Jahresber. f. 1866, 746.

entwässertem) Alkohol und die Lösung zeigt die Spectralreactionen des Hämatins sehr gut. — Durch längeres Behandeln des Hämatins (oder des Hämins) mit Alkalien oder Ammoniak in der Wärme geht dasselbe in einen Körper über, dessen saure alkoholische, so wie auch die alkalische Lösung schmutzig olivengrün, in dickeren Schichten dunkelroth ist und nach der Behandlung mit Reductionsmitteln das Spectrum des reducirten Hämatins nicht giebt. Auch läfst sich aus derselben kein Hämin mehr erhalten.

Einwirkung verschiedener Substanzen auf den Organismus.

Diakonow (1) überzeugte sich, mittelst Nitroprussidnatrium, dafs in der wässerigen, vom Eiweifs befreiten Lösung der Salze des Blutserums und in diesem selbst durch Schwefelwasserstoff etwas Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall gebildet wird, analog wie in einer Lösung von kohlens. oder phosphors. Alkali. Leitet man Luft durch die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung, so gehen die Schwefelverbindungen nach und nach in unterschwefligs. und schwefels. Salz über und es ist anzunehmen, dafs der Sauerstoff des Oxyhämoglobins dieselbe Wirkung ausübt.

Koschlakoff und H. Popoff (2) kommen durch Versuche über die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf das Blut und seine Pigmente zu dem Resultat, dafs sowohl Hämoglobin wie auch Hämatin, jedoch ohne vorherige Reduction, durch das reine Phosphorwasserstoffgas zersetzt werden, und dafs somit die giftige Wirkung nicht auf einer Reduction des Bluthämoglobins beruhen könne.

F. Hoppe-Seyler (3) theilt das Ergebnifs einiger von Zaleski angestellten Versuche mit, über den Einflufs, welchen kleine häufig wiederholte Dosen von Blausäure auf die Körpertemperatur ausüben. Die Blausäure bewirkt bekanntlich bei ihrer Einführung in den thierischen Organismus eine hellrothe Farbe des Venenbluts durch den

(1) Med.-chem. Unters. I, 251. — (2) Aus dem Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1867, 403 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 495. — (3) Med.-chem. Unters. I, 258; Bull. soc. chim. [2] IX, 149.

arteriellen Sauerstoff, den der Blutfarbstoff beim Durchgang des Bluts durch die Capillaren nicht verloren hat. Es war hiernach zu erwarten, dafs die normalen Oxydationsprocesse im Organismus und damit die Wärmeproduction wesentlich verringert werde und dafs die Blausäurevergiftung eine nicht unbedeutende Erniedrigung der Körpertemperatur als Begleiterscheinung zeigen müsse. In der That fiel bei einem Kaninchen die (nach dem Anbinden constante) Körpertemperatur von 38°,1 bei allmäliger und wiederholter Vergiftung (und darauf folgender Erholung) mit verdünnter Blausäure im Verlaufe von je 43 bis 56 Minuten auf 35°,6 bis 35°,1.

Einwirkung verschiedener Substanzen auf den Organismus.

Nach C. F. Schönbein (1) wird sowohl die katalytische Wirksamkeit des defibrinirten mit Wasser verdünnten Blutes und der vegetabilischen Substanzen auf Wasserstoffsuperoxyd, als die gährungserregende Wirkung der Hefe schon durch kleine Mengen von Blausäure geschwächt oder vorübergehend aufgehoben; beide kehren aber an der Luft mit dem Verdunsten der Blausäure wieder. Gleichzeitig ist auch die physiologische Thätigkeit dieser organischen Gebilde paralysirt; Samen, die kurze Zeit in verdünnter Blausäure eingeweicht waren, haben ihre Keimfähigkeit wenigstens für einige Zeit verloren. Schönbein hält es auf Grund dieser Beobachtungen für wahrscheinlich, dafs die Blausäure im thierischen Körper die Blutkörperchen lähmt und den Tod durch Erstickung bewirkt. — Blausäurehaltiges Blut nimmt auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd eine dunkelbraune Färbung an, welche z. B. in einer Mischung von 50 Grm. Blut und 450 Grm. Wasser schon mit 5 Milligr. Blausäure eintritt und selbst bei 7facher Verdünnung (wenn die Mischung demnach nur $^{1}/_{800000}$ Blausäure enthält) noch deutlich sichtbar ist. Solches gebräunte Blut giebt ein Absorptionspectrum, in welchem nur noch

(1) N. Repert. Pharm. XVI, 605.

Einwirkung verschiedener Substanzen auf den Organismus.

das Roth erscheint, die characteristischen Streifen des Blutspectrums aber fehlen, während Blausäure und Wasserstoffsuperoxyd für sich das Blutspectrum nicht verändern. Schönbein empfiehlt hiernach Blutlösung und Wasserstoffhyperoxyd als das empfindlichste Reagens für Blausäure. Auffallend und für diese Prüfung insbesondere zu beachten ist, dafs die angegebenen Erscheinungen bei dem Blut sämmtlich nicht eintreten, wenn das Wasserstoffhyperoxyd zuerst und die Blausäure später zugesetzt wird.

Tolmatscheff (1) hat Versuche über die Wirkung von Quecksilberpräparaten (Quecksilberacetamid und Cyanquecksilber) auf den thierischen Organismus bei subcutaner Injection wie bei innerer Anwendung beschrieben.

Diakonow (2) überzeugte sich durch Injectionsversuche mit indigschwefels. Natron, dafs das Verhalten dieses Salzes nicht geeignet ist, den Ort zu bestimmen, an welchem im thierischen Körper die normalen Oxydationsprocesse erfolgen, sofern die Indigschwefelsäure im Organismus nur äufserst langsam zersetzt und mit grofser Leichtigkeit durch Harn und Galle ausgeschieden wird.

A. Strauch (3) fand bei Versuchen über die Wirkung des Caffeïns, dafs bei Katzen, Kaninchen und Meerschweinchen nach einer Gabe von 0,375 bis 0,5 Grm. der Tod innerhalb $^1/_2$ bis 2 Stunden eintrat. — In dem Blut des vergifteten Thieres läfst sich das Caffeïn durch Behandlung des Verdampfungsrückstandes mit Chloroform und des darin löslichen Theils mit Chlorwasser nach der Angabe von Schwarzenbach (4) erkennen.

Gehirn.

Nach einer vorläufigen Angabe von Baeyer und Liebreich (5) ist das Protagon ein Glucosid, welches bei der Spaltung neben reichlichen Mengen von Trauben-

(1) Med.-chem. Unters. I, 279, 285. — (2) Ebendaselbst 245. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 174; Zeitschr. anal. Chem. VI, 503. — (4) Jahresber. f. 1861, 871. — (5) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXXIX, 183 in Chem. Centr. 1867, 409.

zucker, Glycerin und Phosphorsäure, eine in mikroscopischen Nadeln krystallisirende, mit Wasser aufquellende Neurinverbindung liefert.

Einer Abhandlung von H. Köhler (1) über die Bestandtheile des Gehirns entnehmen wir die nachstehenden Angaben, welche von denen Liebreich's (2) wesentlich abweichen. Durch Behandlung mit absolutem Alkohol bei 35 bis 40° lassen sich dem frischen Gehirn Ameisensäure, eine flüchtige fette Säure mit mehr als 6 At. Kohlenstoff, Milchsäure, Inosit, Hypoxanthin, Albumin und Cholesterin (dem menschlichen Gehirn auch Kreatin) entziehen; von den Zersetzungsproducten des Protagons (Glycerinphosphorsäure, Stearinsäure und Neurin) findet sich kein einziges in der Lösung. Erschöpft man nun das mit Alkohol behandelte Gehirn in der Kälte mit Aether und vermischt den Auszug, nach dem Abdestilliren des meisten Aethers, mit absolutem Alkohol, so wird ein als *Myeloïdin* bezeichneter neutraler phosphorhaltiger Körper gefällt, dessen wässerige Lösung mit Bleizucker einen Niederschlag von der Formel $Є_{40}H_{70}Pb_{2}NPΘ_{10}$ giebt. Die von dem Myeloïdin abfiltrirte Lösung soll, neben Cholesterin, eine zweite phosphorhaltige Verbindung, die *Myeloïdinsäure* enthalten, deren Bleiverbindung der Formel $Є_{74}H_{135}Pb_{10}NPΘ_{25}$ entspreche. — Zersetzt man das in Alkohol vertheilte Myeloïdinblei mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat bei 100°, so bleibt eine röthliche zähflüssige Substanz, die *Neurolsäure*, $Є_{50}H_{90}PΘ_{17}$, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und beim Erwärmen mit Wasser in eine graue flockige, mit Jodwasser oder Schwefelsäure violett werdende Substanz übergeht. Die Neurolsäure wird durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser zersetzt und durch

(1) Aus der Inauguraldissertation : De Myelini quod vocant constitutione chemica disquisitio; Halae 1867; Arch. f. pathol. Anat. XLV, 265; Chem. Centr. 1867, 406, 1022; Bull. soc. chim. [2] IX, 394. — (2) Jahresber. f. 1865, 647.

Gehirn.

Quecksilberchlorid und Gerbsäure gefällt; unter dem Mikroscop erscheint sie als ölartige Tropfen, die in Berührung mit Wasser unter Bildung der Myelinformen aufquellen. — Der in kaltem Aether unlösliche Theil des Gehirns soll, nach Köhler, neben anderen Körpern eine stickstoff- und phosphorfreie Verbindung, das *Myelomargarin*, $C_{17}H_{36}O_3$, enthalten. Es wird durch Auskochen des mit Aether erschöpften Gehirns mit Alkohol, Lösen des aus dem erkaltenden Filtrat sich abscheidenden Pulvers zuerst in schwefelsäurehaltigem, dann in reinem Alkohol, Vermischen mit Ammoniak und Zersetzen der weifsen pulverigen Ammoniakverbindung mit Salzsäure dargestellt. Es ist ein weifses, sich fettig anfühlendes Pulver, löslich in Wasser, Alkohol und Aether und nur durch Bleiessig, basisch-essigs. Kupfer und Platinchlorid (?) fällbar.

S. W. Moore (1) hat einige dürftige Beobachtungen über eine krystallinische Substanz mitgetheilt, welche sich aus anatomischen Gehirnpräparaten abgesetzt hatte. Die wachsartige, bei 103° schmelzende, aus Alkohol in Körnern krystallisirende Substanz ergab bei der nicht weiter controlirten Analyse einen Gehalt von 43,79 pC. Kohlenstoff, 8,09 pC. Wasserstoff und 48,12 pC. Sauerstoff.

Milch.

Tolmatscheff (2) ermittelte die Zusammensetzung von Kuh-, Hunde- und Frauenmilch nach dem von Hoppe-Seyler (3) angegebenen Verfahren. Da die Frauenmilch durch Essigsäure nicht gerann, so wurde Caseïn und Albumin gemeinschaftlich durch Alkohol gefällt, oder es wurde die Milch mit krystallisirter schwefels. Magnesia gesättigt und dem abfiltrirten, mit einer concentrirten Lösung desselben Salzes gewaschenen Niederschlag das Fett durch Aether entzogen. Es wurde gefunden in 1000 Th. A für Kuhmilch; B für Hundemilch; C für Frauenmilch :

(1) Chem. News XVI, 132. — (2) Med.-chem. Unters. I, 272; Zeitschr. Chem. 1868, 254; Chem. Centr. 1868, 143; Bull. soc. chim. [2] X, 306. — (3) Handb. der physiol. und path.-chem. Anal. (2. Aufl.), 356.

Milch.

		Caseïn	Albumin	Fett	Zucker
A	1	34,780	4,240-4,075	32,305	52,56
	2	36,640	4,260-4,225	28,500	51,12
	3	—	5,040-5,075	—	50,40
	Mittel	35,710	4,485	30,402	51,36
B	1	55,20	29,92	107,70	30,52
	2	39,42	39,67	128,44	33,76
	Mittel	47,31	34,795	118,07	32,14
C	1	41,88		24,71	43,3
	2	20,50		31,77	57,6
	3	20,77		29,39	59,0
	4	11,04		17,13	62,6
	5	12,79	8,37	16,21	35,6
	Mittel	22,51		23,83	51,6

Der Gehalt an Cholesterin in der Frauenmilch betrug im Mittel 0,0318 pC.; der (aus dem Phosphor berechnete) Gehalt an Protagon im Aetherauszug im Mittel 0,107 pC. — Im Anschlufs an vorstehende Analysen theilt Hoppe-Seyler noch folgende, von Nast D für Ziegen- und E für Kuhmilch gefundene Zahlen mit:

		Caseïn	Albumin	Fett	Zucker
D	1	28,75	1,00	58,75	42,50
	2	31,50	1,50	58,50	42,80
E	1	11,75	3,25	52,50	42,50
	2	15,00	3,00	49,50	43,00
	3	17,00	2,90	48,00	42,95
	4	—	3,50	—	45,00.

Galle.

J. Dogiel (1) hat in der frischen Ochsengalle die Anwesenheit von Essigsäure und Propionsäure nachgewiesen. Man erhält dieselben, wenn man die von Schleim befreite Galle durch Kochen mit Barytwasser zersetzt und nach Ausfällung der Cholsäure und des Baryts durch Schwefelsäure das saure Filtrat der Destillation unterwirft. Die Galle enthält diese Säuren theils als Salze, theils als Glyceride, sofern sie sowohl aus dem in Aether löslichen wie auch aus dem darin unlöslichen Theil der Galle gewonnen werden können.

(1) J. pr. Chem. CI, 298; Zeitschr. f. Biologie 1867, 118; Zeitschr. Chem. 1867, 509; Chem. Centr. 1868, 431; Zeitschr. anal. Chem. VII, 396; N. Rep. Pharm. XVI, 559; Bull. soc. chim. [2] VIII, 440.

Galle.

R. Otto (1) hat einen Beitrag zur Kenntniſs der Fischgalle geliefert. Die bis jetzt untersuchten Fischgallen, der Steinbutte (*Pleuronectes maximus*), des Kabeljau (*Gadus Morrhua*), des Hechts (*Esox Lucius*), des Barsch (*Perca fluviatilis*), des Wels (*Silurus*) und des Stör (*Accipenser*), gleichen sich alle darin, daſs sie keine eigenthümliche Gallensäure, sondern vorwiegend taurochols. Salze und keine oder nur geringe Mengen von glycochols. Salzen enthalten, deren Base bei den Seefischen vorzugsweise Kali, bei den Süſswasserfischen Kali und Natron ist. — Die frische Galle des im Greifswalder Bodden vorkommenden Hornfisches (*Bellone vulgaris*) ist nach Otto eine dickliche, nicht fadenziehende, schwach alkalische Flüssigkeit von eigenthümlichem Fischgeruch und gelbbrauner Farbe. Sie giebt mit salpetriger Säure die Reaction auf Gallenfarbstoffe. Nach der Entfernung des Schleims durch absoluten Alkohol und der Entfärbung durch Thierkohle bewirkt Aether einen pflasterartigen, beim Stehen in ein Haufwerk wawellitartiger Krystalle übergehenden Niederschlag, welcher 6,2 pC. Schwefel, 3,3 pC. Stickstoff, 3,7 pC. Natrium und 2,0 pC. Kalium und danach also vorzugsweise Taurocholsäure enthält. In Uebereinstimmung hiermit wurden als Zersetzungsproducte des Bleiniederschlags durch Kochen mit Barytwasser neben wenig Ammoniak und Glycocoll hauptsächlich Taurin und Cholsäure, $G_{24}H_{40}\Theta_5 + H_2\Theta$, erhalten.

Bestandtheile der Nebennieren.

F. Holm (2) untersuchte die Nebennieren des Rindes nach dem von Städeler (3) angegebenen Verfahren. Die vom Fett befreiten frischen Nebennieren wurden mit Glaspulver zerrieben, mit 2 Vol. starkem Weingeist digerirt und das vom Weingeist befreite Filtrat successiv mit Bleizucker, Bleiessig und (in der Siedehitze) mit essigs. Kupfer

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 352; Zeitschr. Chem. 1867, 690; J. pr. Chem. CIV, 503; Chem. Centr. 1868, 910; Bull. soc. chim. [2] X, 60. — (2) J. pr. Chem. C, 150; Zeitschr. Chem. 1867, 413; Chem. Centr. 1867, 670. — (3) Jahresber. f. 1860, 579.

gefällt. Der Niederschlag durch Bleiessig enthielt viel Inosit, aber keine Harnsäure; der Kupferniederschlag war frei von Xanthin, enthielt aber viel Hypoxanthin; die vom Kupferniederschlag abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff von den Metallen befreite Flüssigkeit enthielt Taurin, wahrscheinlich auch etwas Leucin und einen violetten, leicht in angesäuertem Wasser aber nicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol löslichen Farbstoff. Aus der gelben sauren Lösung wird derselbe durch Ammoniak vollständig als violette Flocken abgeschieden.

Harn.

A. Buliginsky (1) hat die Bedingungen zu ermitteln versucht, unter welchen das von Städeler (2) nachgewiesene Phenol als Bestandtheil des Harns auftritt. Es ist darin weder in freiem Zustande noch an ein Alkali gebunden vorhanden, denn bei der Destillation des Harns für sich findet sich nichts davon in dem Destillat und aus einer Lösung von Phenol in einer alkalischen Flüssigkeit entweicht beim Verdampfen oder Destilliren der ganze Phenolgehalt mit den Wasserdämpfen. Das Phenol bildet sich dagegen, wie diefs auch aus Städeler's Angaben zu ersehen ist, aus einem bis jetzt unbekannten Bestandtheil des Harns durch die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren und zwar sehr leicht, selbst ohne Mitwirkung von Wärme. Schüttelt man frischen, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuerten Kuhharn mit Aether, so hinterläfst der letztere neben einer krystallinischen Substanz (Hippursäure) rothbraune ölige Tropfen, deren wässerige Lösung mit Eisenchlorid sich blau färbt. Uebersättigt man den vorher mit Schwefelsäure sauer gemachten (und in diesem Zustand an den Aether Phenol abgebenden) Harn mit kohlens. Natron, so läfst sich jetzt in dem Aetherauszug kein Phenol nachweisen. Eben so wenig findet sich dasselbe im De-

(1) Med.-chem. Unters. I, 234; Zeitschr. Chem. 1868, 286; Bull. soc. chim. [2] X, 312.

Harn. stillat, wenn man abgedampften Kuhharn mit verdünnter oder concentrirter Essigsäure erhitzt. Durch Essigsäure läfst sich indessen aus dem verdampften Harn keine Hippursäure abscheiden, während doch die hippurs. Salze sehr leicht durch Essigsäure zersetzt werden. Fällt man den Harn nacheinander mit neutralem und basisch-essigs. Blei und Ammoniak, so findet sich der phenolbildende Körper stets im Filtrat, während die Bleiniederschläge bei der Destillation mit Schwefelsäure ein aromatisch riechendes, phenolfreies Destillat liefern. Beim Ausziehen des abgedampften Harns mit absolutem Alkohol geht die phenolbildende Substanz gänzlich in Lösung, während durch Aether nichts davon entzogen wird. Buliginsky nimmt an, dafs der phenolliefernde Körper des Harns erst in den Nieren entstehe, sofern geschlagenes Blut, wenn es in gleicher Weise wie der Harn auf Phenol untersucht wird, keine Spur davon giebt; eben so scheint die Nahrung von Einflufs zu sein, da aus Hundeharn niemals und aus Kaninchenharn nur bei gleichzeitig vorhandener Hippursäure Phenol erhalten wird. — Destillirt man abgedampften Kuhharn mit Salzsäure, so finden sich in dem Destillat nicht unbeträchtliche Mengen von Essigsäure und Ameisensäure, letztere in kleiner Menge auch in dem Destillat eines jeden Harns.

Nach Versuchen von O. Schultzen und B. Naunyn (1) über das Verhalten der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe im thierischen Organismus enthält der Harn von Menschen und Thieren nach dem Genufs von 100 bis 120 Tropfen Benzol nachweisbare Mengen von Phenol; bei einer Gabe von 2 bis 3 Grm. Toluol fand sich eine ansehnliche Quantität Hippursäure und nach dem Genufs von Xylol Tolursäure, welche letztere indessen in ihren Eigenschaften nicht mit der Säure übereinstimmt, die nach

(1) Aus dem Arch. f. Anat. 1867, Heft 3 in Chem. Centr. 1867, 705; Zeitschr. Chem. 1868, 29.

Kraut's Beobachtung (1) in Folge des Genusses von Toluylsäure entsteht. Sie war, wie auch das Barytsalz, unkrystallisirbar; das Zinksalz, $G_{10}H_{10}ZnN\Theta_3 + 2H_2\Theta$, krystallisirt in weifsen silberglänzenden Blättchen, das Kupfersalz, $G_{10}H_{10}CuN\Theta_3 + 3H_2\Theta$, in blaugrünen Drusen mikroscopischer stern- oder garbenförmig gruppirter Nadeln; das Silbersalz ist ein käsiger, aus heifser Lösung in undeutlich krystallinischen Körnern sich absetzender Niederschlag.

Der Harn von mit Phosphor vergifteten Menschen und Thieren enthält, nach O. Schultzen (2), constant grofse Mengen von Fleischmilchsäure, wenn die Vergiftung einen gewissen Grad erreicht hat, d. h. wenn deutliche Gelbfärbung der Haut, Gallenfarbstoffreaction und Eiweifsgehalt des Harns constatirt werden kann. Zur Abscheidung der Säure wird der im Wasserbade zum Syrup verdunstete Harn mit starkem Weingeist behandelt, die nach 24 Stunden abgegossene, dunkelbraun gefärbte, weingeistige Lösung verdunstet und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Aether geschüttelt. Die nach dem Verjagen des Aethers bleibende unreine Säure wird in wässeriger Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt und das mit Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschufs befreite Filtrat verdunstet, wo die Fleischmilchsäure als schwach gelblicher Syrup zurückbleibt.

Nach H. Huppert (3) bleibt eine Mischung von frischem, selbst sehr sauer reagirendem Harn mit einer Lösung von unterschwefligs. Natron entweder ganz klar, oder es entsteht erst nach 24 Stunden eine ganz schwache Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Er betrachtet

(1) Jahresber. f. 1856, 472. — (2) Zeitschr. Chem. 1867, 138; Chem. Centr. 1867, 687; Zeitschr. anal. Chem. VI, 500; Bull. soc. chim. [2] VIII, 134. — (3) Arch. der Heilk. VIII, 354; Zeitschr. anal. Chem. VI, 295; Chem. Centr. 1867, 640.

Harn. diefs als einen Beweis, dafs der sauer reagirende Harn keine freie Säure, sondern nur saure Salze enthalte.

G. Lang (1) beobachtete in dem schon nach wenigen Stunden alkalisch gewordenen Harn eines Herzkranken das Auftreten eines purpurrothen Sediments so wie einer gleichen Farbe des Harns, und schliefst aus einigen Versuchen, dafs der Harn ursprünglich Alloxan, nach dem Alkalischwerden aber purpurs. Salze enthielt.

G. Graebe und O. Schultzen (2) haben im Anschlufs an die früheren ähnlichen Versuche anderer Chemiker über das Verhalten der aromatischen Säuren beim Durchgang durch den thierischen Organismus nachgewiesen, dafs Chlorbenzoësäure im Harn als Chlorhippursäure, $\mathrm{C_9H_8ClNO_3}$, Anissäure als Anisursäure, $\mathrm{C_{10}H_{11}NO_4}$, Zimmtsäure und Mandelsäure als Hippursäure auftreten. Nach dem Genufs von Phtalsäure enthielt der Harn keine Hippursäure, sondern wenig einer stickstoffhaltigen, sehr leicht in Wasser, schwierig in Aether löslichen Substanz; Tyrosin liefs sich weder unverändert noch als bestimmtes Zersetzungsproduct auffinden.

H. Huppert (3) hat einige Beobachtungen über das Vorkommen von Zucker im Harn Cholerakranker mitgetheilt.

J. B. Grangé (4) ermittelte in drei Fällen das spec. Gew. und den Harnstoffgehalt des Harns von an Bleichsucht leidenden Personen und fand :

I	Spec. Gew.	1,030	1,025	1,014
	Harnstoff (im Liter)	25,5	17	13,5 Grm.
II	Spec. Gew.	1,034	1,020	1,020
	Harnstoff	36,9	21,8	22 Grm.
III	Spec. Gew.	1,045	1,028	1,026
	Harnstoff	44,7	29,9	32,7 Grm.

(1) Aus dem Centralbl. f. medicin. Wissensch. 1867, 83 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 294. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 345; Zeitschr. Chem. 1867, 417; Bull. soc. chim. [2] IX, 243; Ann. ch. phys. [4] XI, 506. — (3) Arch. der Heilkunde VIII, 331. — (4) Bull. soc. chim. [2] VIII, 402.

Zusammensetzung thier. Fette.

E. Schulze und A. Reinecke (1) ermittelten die Elementarzusammensetzung verschiedener thierischer Fette, so wie das Verhältniſs von Fett, Membran und Wasser in dem Fettgewebe. Für das durch Ausschmelzen des verschiedenen Körperstellen entnommenen Fettgewebes erhaltene und durch Filtriren von der Membran getrennte Fett wurde im Mittel mehrerer Analysen gefunden in 100 Th.:

	C	H	O	Schmelzp.	Erstarrungsp.
1. Hammelfett	76,61	12,03	11,36	41-52°,5	24-43°
2. Ochsenfett	76,50	11,91	11,59	41-50°	gew. Temp. — 36°
3. Schweinefett	76,54	11,94	11,52	42,5-48°	gew. Temp. — 28°
4. Hundefett	76,66	12,01	11,33	40°	26°
5. Katzenfett	76,56	11,90	11,44	38°	gew. Temp.
6. Pferdefett	77,07	11,69	11,24	—	—
7. Menschenfett	76,44	11,94	11,62	41°	gew. Temp.
8. Butterfett	75,63	11,87	12,50	37°	—

Die procentische Zusammensetzung der meisten dieser, wie die Verschiedenheit des Schmelzpunktes zeigt wechselnde Mengen flüssiger und fester Glyceride enthaltenden Fette entspricht der empirischen Formel $C_{58}H_{99}O_{6}$. — Der Wassergehalt des Fettgewebes steht in einer bestimmten Abhängigkeit von dem Gehalt desselben an Membran; er steigt und fällt mit letzterem. Beim Fettgewebe vom Hammel ergab sich das Verhältniſs von Wasser zu Membran = 5,8 : 1; bei dem vom Ochsen = 6,0 : 1; bei dem vom Schwein = 4,7 : 1. Die aus mindestens zwei chemisch verschiedenen Substanzen, wie es scheint aus leimgebendem Gewebe und sog. elastischem Gewebe, bestehende Membran des Fettgewebes enthält nach der Behandlung mit reinem und salzsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Aether in 100 Th.:

Membran vom	C	H	N	O	Asche	Summe
Hammel	50,44	7,19	15,39	26,09	0,89	100,00
Ochsen	50,84	7,57	15,85	25,19	0,55	100,00
Schwein	51,27	7,25	15,87	24,88	0,73	100,00.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXLII, 191; Zeitschr. Chem. 1867, 316; J. pr. Chem. CII, 239; Bull. soc. chim. [2] IX, 397.

Menschliche Haut.

Werner Schmid (1) fand bei der Analyse der bei 100° getrockneten menschlichen Haut in 100 Th. :

C	H	N	S	O	Asche
44,25	6,75	12,29	1,14	32,76	2,81.

Hornhaut des Auges.

P. Bruns (2) hat einige unvollständige Versuche über die chemische Natur der Substanz der Hornhaut des Auges beschrieben. Die durch Erhitzen mit Wasser in einem verschlossenen Rohr auf 100° erhaltene durchsichtige Lösung der Hornhaut gelatinirt beim Erkalten; war dieselbe auf 110 bis 130° erhitzt, so hat sie die Fähigkeit der Gallertbildung verloren. Gegen Essigsäure und Salzsäure verhält sich die Lösung wie Chondrin; mit Alaun giebt sie dagegen einen im Ueberschufs unlöslichen Niederschlag und eben so liefs sich durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure keine Zuckerbildung nachweisen.

Nach Versuchen von D. de Luca (3) läfst sich die Trübung der Hornhaut des Auges in kürzerer oder längerer Zeit durch eine wässerige Lösung oder noch besser durch in das Auge gestreutes sehr feines Pulver von Glaubersalz beseitigen.

Wolle.

E. Heiden (4) fand bei einer Bestimmung der Bestandtheile der Schafwolle : A. für die Wolle im Ganzen; B. für die Asche (mit Ausschlufs der gefundenen 11,3 pC. Schwefelsäure) in 100 Th. :

	Wasser	Fett	Asche	Sand	Reine Wolle
A	10,443	27,018	1,028	1,914	59,597.

	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	CO_2	Cl	PO_5	SiO_2
B	17,61	23,91	5,81	18,54	2,64	3,03	0,79	3,06	24,57.

Knochen.

R. Hoffmann (5) fand bei einer vergleichenden Analyse der Schienbeinknochen von an Knochenbrüchigkeit zu Grunde gegangenen, so wie der von gesunden Rindern die nachstehenden Zahlen :

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 126. — (2) Med.-chem. Unters. I, 260. — (3) Compt. rend. LXIV, 1093; Chem. Centr. 1867, 188. — (4) Landwirthschaftl. Versuchsstat. VIII, 450. — (5) J. pr. Chem. CI, 129; Chem. Centr. 1868, 448.

Knochen.

	Kranke spröde Knochen		Gesunde Knochen			
	Rind I	Rind II	Rind III	Rind IV	Rind V	Ochs VI
Organische Stoffe	31,941	30,944	30,720	34,116	36,112	35,921
Mineralstoffe	68,059	69,056	69,280	65,884	68,888	64,079
Phosphors. Kalk	56,965	58,450	58,252	54,992	55,462	55,886
„ Magnesia	1,400	1,423	Spur	0,401	Spur	1,011
Kohlens. Kalk	9,694	7,975	10,100	9,909	8,427	5,033
„ Magnesia		0,924	0,865			1,278
Organ. stickstoffh. Substanz*)	29,958	28,973	30,219	33,615	36,112	35,797
Fett	1,983	1,971	0,501	0,501		0,124
Alkalisalze u. Verl.	—	0,284	0,063	0,583	—	0,876
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
*) Mit Stickstoff	2,982	2,871	?	4,091	5,400	4,078

Es ergiebt sich hieraus für die spröden Knochen ein etwas gröfserer Gehalt an Mineralstoffen und ein beträchtlich geringerer Gehalt an Stickstoff, — oder, wie es wahrscheinlich ist, an leimgebender Substanz — als in den gesunden Knochen.

H. Huppert (1) fand bei der Analyse eines osteomalacischen Knochens (sehr biegsame Lendenwirbel von dem Becken einer Frau) in 100 Th. :

$PO_5, 3CaO$	$PO_5, 3MgO$	PO_5, Fe_2O_3	CaO, CO_2	Org. Subst.	Summe
18,74	2,48	2,17	2,32	74,29	100,00

Nach O. Weber (2) enthält das erweichte sauer reagirende Gewebe osteomalacischer Knochen freie Milchsäure und milchs. Kalk. Die Analyse ergab für 100 Th. des feuchten Gewebes :

Milchs. Kalk	Milchsäure	Wasser *)	Fett	Knochensubstanz
0,207	1,312	49,997	23,400	25,083

*) und lösliche Substanzen.

Die Knochensubstanz enthielt :

Organ. Substanz	Kohlens. Kalk	Phosphors. Kalk	Phosphors. Magnesia	Summe
13,153	1,976	8,977	0,987	25,083.

(1) Arch. der Heilkunde VIII, 346; Chem. Centr. 1867, 719. — (2) Arch. f. patholog. Anat. XXXVIII, 1; Bull. soc. chim. [2] VII, 271 und IX, 156.

Concretionen.

Ritthausen (1) untersuchte den Blasenstein eines Ochsen und fand darin 20,8 bis 21,2 pC. Kieselsäure, 35,3 pC. kohlens. Kalk und 1,8 pC. Magnesia. Der Stein war cylindrisch, mit zahlreichen, die beiden Enden kreuzförmig umgebenden Höckern, grauweiſs, sehr hart und auf den Bruchflächen Schichtenbildung zeigend.

T. L. Phipson (2) fand in einer der Leber eines Schweins entnommenen Gallenconcretion in 100 Th. :

Wasser	Cholesterin *)	Schleim	Hyochols. Natron	Cholepyrrhin	X **)
8,00	1,35	11,50	2,75	61,36	13,65

*) Mit etwas Fett. – **) Phosphors. und kohlens. Kalk, Natron, Chlornatrium, Caprylsäure und Verlust.

Die ziemlich groſse Concretion war wachsartig, ohne krystallinische Structur; das gelbe Pulver gab an heiſse Natronlauge das Cholepyrrhin (Biliphaëin) ab; mit concentrirter Schwefelsäure färbte es sich Anfangs carmoisinroth und löste sich dann mit smaragdgrüner Farbe. Aus dieser Lösung lieſs sich durch Vermischen mit viel Wasser Biliverdin ausfällen.

Pemphygusblasen-Flüssigkeit.

Tolmatscheff (3) fand in der schwach alkalisch reagirenden Pemphygusblasen-Flüssigkeit eines siebenjährigen Kindes für 1000 Th. :

Albumin	Alkohol-extractivstoffe	Wasser-extractivstoffe	Anorgan. Salze lösl.	Anorgan. Salze unlösl.	Summe
44,7	9,3	13,5	1,9	0,8	70,2.

Harnstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Die Asche enthielt, auſser viel Chlornatrium, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kalk.

Speichel von Dolium galea.

Nach S. de Luca und P. Panceri (4) findet sich in den Speicheldrüsen verschiedener Mollusken freie Schwefelsäure. Die Speichelflüssigkeit von *Dolium galea* enthält in 100 Th. :

(1) J. pr. Chem. CII, 374. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 455; Chem. News XVI, 7; Zeitschr. Chem. 1867, 731; Chem. Centr. 1868, 266. — (3) Medic.-chem. Unters. I, 291. — (4) Compt. rend. LXV, 712; Bull. soc. chim. [2] IX, 400; Instit. 1867, 345; J. pharm. [4] VII, 107.

Schwefelsäure	Chlor	X*)	Wasser	Summe
4,05	0,02	6,43	89,50	100,00

*) Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Eisen und stickstoffhaltige Materie.

Die freie Schwefelsäure findet sich auch in dem Magen, welcher das Drüsensecret aufnimmt. Bringt man die ziemlich grofsen Speicheldrüsen von *Dolium galea*, nachdem sie von dem Thiere abgelöst sind, an die Luft, so bilden sich unter der äufseren weifsen und durchscheinenden Hülle Blasen von reiner Kohlensäure. Das nämliche Gas entwickelt sich noch leichter, wenn man die Drüsen erwärmt oder mit einer verdünnten Säure übergiefst. Oeffnet man dieselben durch Einschnitte, so entwickelt sich das Gas unter Schäumen, wie aus Bier oder Champagner unter gewöhnlichem Druck. Eine einzige, 85 Grm. wiegende Drüse gab 206 CC. Kohlensäure. Die Speichelflüssigkeit von *Dolium galea* ist nicht wie andere thierische Secrete fäulnifsfähig; sie verändert sich nicht an der Luft und nimmt auch nach 3 Monaten keinen unangenehmen Geruch an; thierische Substanzen erhalten sich selbst darin unzersetzt.

Farbstoff der Aplysia depilans.

M. Ziegler (1) giebt an, dafs der Farbstoff, welchen der sog. Seehase (*Aplysia depilans* L., eine an der Küste des Mittelmeeres und an den Küsten von Portugal vorkommende Gastropoden-Art) aus einem blasenartigen Organ absondert, eine concentrirte Lösung von Anilinroth und Anilinviolett sei. Im gelösten Zustand zersetzt sich der widrig riechende Farbstoff sehr leicht; fällt man denselben durch Schwefelsäure und dann aus weingeistiger Lösung nochmals durch Kochsalz, so erhält man eine Substanz, die alle Reactionen des Anilinvioletts zeigt. Der bei der Fällung mit Kochsalz in Lösung bleibende, durch Gerbsäure abscheidbare rothe Farbstoff wird, wie das Fuchsin, durch Ammoniak entfärbt und durch Essigsäure wieder roth.

(1) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse XXXVII, 298 in J. pr. Chem. CIII, 63; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 87.

Schalen von Brachiopoden.

Hilger (1) hat über die chemische Zusammensetzung der Schalen und einiger Weichtheile lebender Brachiopoden Mittheilung gemacht. Es ergab A die Schale von *Lingula ovalis* (2), nach Abzug der 26,4 bis 48,9 pC. betragenden organischen Substanz; B die Schale von *Rynchonella*, in 100 Th. :

	$3CaO, PO_5$	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3, PO_5	SiO_2	Summe
A 1	84,942	10,756	2,937	0,772	0,179	99,586
A 2	85,242	10,856	3,126	0,736	0,169	99,156
B	86,651	11,234	0,864	0,021	0,315	99,085.

Die in der Schale von *Lingula ovalis* enthaltene organische Substanz zeigte das Verhalten des Chondrins.

Asche der Cochenille.

E. Dieterich (3) fand in der 3,2 pC. betragenden Asche der Cochenille (silbergraue Honduras-Sorte) in 100 Th. :

NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	PO_5	SiO_2	Summe
0,506	13,404	18,630	2,404	6,437	1,390	1,152	47,951	7,923	99,833

(1) J. pr. Chem. CII, 418. — (2) Vgl. die Analyse von Logan und Hunt, Jahresber. f. 1854, 711. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 56; Chem. Centr. 1867, 287.

Analytische Chemie.

Allgemeinere analytische Methoden. Qualitative Analyse.

E. Zettnow (1) hat einen Gang der qualitativen Analyse zur Nachweisung der Metalloxyde, ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, beschrieben, welcher nur auf die häufiger vorkommenden Basen berechnet ist und in der successiven Anwendung von Salzsäure, Schwefelsäure, Zink (zur Fällung der Metalle der Blei- und Arsengruppe), kohlens. Baryt, kohlens. Ammoniak und phosphors. Natron besteht. Kobalt und Nickel werden im Filtrat der phosphors. Ammoniakmagnesia, Zink in einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz aufgesucht. Da die einzelnen verwertheten Methoden sämmtlich bekannt sind, so beschränken wir uns auf diese Andeutung.

J. Thomson (2) empfiehlt zur qualitativen Scheidung der aus salzs. Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalle (Eisen, Aluminium, Chrom, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Baryum, Strontium, Calcium und Mag-

(1) Pogg. Ann. CXXX, 324; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 442; Zeitschr. anal. Chem. VI, 438; Bull. soc. chim. [2] VIII, 336; ausführlicher in Seiner Schrift : Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Berlin 1867. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 183.

Qualitative Analyse.

nesium) das nachstehende Verfahren. Die überschüssige Salzsäure enthaltende, mit Salpetersäure oder chlors. Kali erhitzte Lösung wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wo sich schwefels. Baryt und -Strontian ausscheiden. Das Filtrat giebt auf Zusatz von viel essigs. Natron und (freie Essigsäure enthaltendem) phosphors. Natron in der Kälte einen Niederschlag, der nur phosphors. Eisenoxyd und Thonerde enthält; Schwefelwasserstoff schlägt aus dem Filtrat das Zink und nach dem annähernden Neutralisiren mit kohlens. Natron auch Kobalt und Nickel nieder. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit unterchlorigs. Natron gekocht, wodurch (neben Kalk und Magnesia) Manganhyperoxyd gefällt wird, während Chromsäure gelöst bleibt. Dem niedergefallenen Manganhyperoxyd entzieht man Kalk und Magnesia durch verdünnte Essigsäure.

W. A. Ross (1) hat gefunden, dafs Boraxglas, welches Metalloxyde gelöst enthält, in der Form dünner Membranen je nach der Natur der Oxyde ein verschiedenes Farbenspiel zeigt und der Luft ausgesetzt sich mit mikroscopischen Krystallisationen bedeckt, welche für die darin enthaltenen Oxyde characteristisch sein sollen. Er empfiehlt dieses Verhalten bei Löthrohrversuchen zu verwerthen. Die dünnen Boraxbläschen werden dargestellt, indem man auf die mit der zu prüfenden Substanz gesättigte, noch glühende Perle mittelst des Löthrohrs einen kräftigen Luftstrom richtet, senkrecht zur Ebene des Platinrings, an welchem sie haftet.

J. Landauer (2) empfiehlt zur Nachweisung des Mangans und mehrerer anderer Metalle eine kleine Menge der zu untersuchenden festen Substanz mit chlors. Kali in dünnen Glasröhrchen mittelst des Löthrohrs bis zum Auf-

(1) Chem. News XVI, 307; XVII, 63. — (2) Chem. News XVI, 105.

hören der Sauerstoffentwickelung zu erhitzen (1). Die Farbe des rückständigen Salzes ist dann bei :

Eisen	Blei	Kupfer	Kobalt	Mangan	Nickel
fleisch-farben	gelblich-braun	schwarz o. grauschwarz	blau o. schwarz	purpur-roth	schwarz.

Volumetr. Analyse.

W. Gibbs (2) hat Versuche angestellt über die volumetrische Bestimmung von Säuren in Salzen, deren Metall durch Schwefelwasserstoff ausfällbar ist. Er fand, daſs dieses Verfahren mit Salzen, deren Säure auf den Schwefelwasserstoff in der Siedehitze nicht einwirkt, recht gut anwendbar ist. Mit salpeters. Salzen wird aus diesem Grunde die Bestimmung auch bei groſser Verdünnung ungenau. Der hierdurch sowie durch etwaige Verflüchtigung der zu bestimmenden Säure verursachte Fehler läſst sich indessen vermeiden, wenn man der Lösung des heiſs mit Schwefelwasserstoff auszufällenden Salzes ein neutrales Salz einer nicht flüchtigen organischen Säure (am besten Seignettesalz) zufügt. Die Anwesenheit von Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden ist ohne Einfluſs; Eisenoxyd- und Thonerdesalze verhindern dagegen die scharfe Erkennung des Sättigungspunktes. — Zur Herstellung von Normalsäuren, z. B. von Normalschwefelsäure aus Kupfervitriol, ist das Ausfällungsverfahren sehr geeignet.

Spectralanalytische Unters. von Farbstoffen.

H. C. Sorby (3) hat weitere Mittheilung über die spectralanalytische Untersuchung von Farbstoffen mittelst des Mikroscops gemacht (vgl. auch S. 105). Als Scala dient in dem von Ihm benutzten Apparat (ein Mikroscop, in welchem das Ocular durch ein Spectroscop ohne Ablenkung ersetzt ist) ein aus 12 Streifen bestehendes Interferenzspectrum, wie es eine mit der krystallographischen Hauptaxe parallel geschnittene, 0,043 engl. Zoll dicke Quarz-

(1) Vgl. die Angaben von R. Böttger (Jahresber. f. 1857, 136). — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 207; Zeitschr. Chem. 1867, 718; Zeitschr. anal. Chem. VII, 94; J. pr. Chem. CIII, 392; Bull. soc. chim. [2] IX, 200. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XV, 433; Phil. Mag. [4] XXXIV, 144; Chem. News XV, 200.

platte, die zwischen zwei Nicol'schen Prismen befestigt ist, liefert. Er beschreibt, wie die Untersuchung der wässerigen oder alkoholischen Lösung, im neutralen Zustande oder nach Zusatz von Säuren, Alkalien und einer Reihe von anderen Reagentien Anhaltspunkte zur Unterscheidung verschiedener Farbstoffe mit ähnlichen Spectren und zur Erkennung von Gemengen giebt und erläutert diese allgemeinen Angaben durch einzelne Beispiele.

Analyse von Trinkwasser.

H. Fleck (1) hat die Clark'sche Methode (2) der Härtebestimmung des Wassers in der Weise modificirt, dafs die temporäre und die bleibende Härte durch *einen* Versuch gefunden werden. Das Eigenthümliche Seines Verfahrens besteht darin, den kohlens. Kalk zuerst in salpeters. zu verwandeln und zur Erkennung der Beendigung der Fällung durch Seifenlösung (statt des Schäumens der Lösung) geröthete Lackmustinctur, welche dnrch reine Seifenlösung erst nach der Fällung des Kalks gebläut wird, als Indicator zu benutzen. Die erforderlichen Probeflüssigkeiten sind 1) eine mit 80procentigem Alkohol bereitete Seifenlösung, von welcher 20 CC. durch 100 CC. Gypswasser (0,1 Grm. Kalk enthaltend) genau zersetzt werden (3). Jeder CC. der Seifenlösung entspricht demnach 5 Milligrm. Kalk (CaO), welche Menge in 100 CC. Wasser Fleck als 1 Härtegrad bezeichnet (4). Die anzuwendende Marseiller

(1) Dingl. pol. J. CLXXXV, 226; Zeitschr. anal. Chem. VII, 351; Chem. Centr. 1868, 175. — (2) Jahresber. f. 1850, 608; f. 1852, 741; f. 1861, 817. — (3) Nähere Angaben über dieses Gypswasser, welches 0,307 Grm. Gyps in 100 CC. enthalten müfste, sind nicht gemacht. Nach der bekannten Löslichkeit des krystallisirten schwefels. Kalks enthalten 100 Th. der kalt gesättigten wässerigen Lösung 0,251 bis 0,257 Th., im Maximum 0,0837 Th. Kalk entsprechend. Der wasserfreie schwefels. Kalk, welcher in der vorliegenden Mittheilung als Gyps bezeichnet ist, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 492 Th. Wasser; die Lösung enthält daher in 100 Th. 0,2028 Th. CaO, SO_3, entsprechend 0,0835 Th. Kalk. — (4) Zu beachten ist, dafs bisher mit 1 Härtegrad nach Clark und Wilson (Jahresber. f. 1861, 817) 1 Th. Kalk in 125000 Th. Wasser, nach Fehling (Handwörterbuch der Chemie IX, 540) 1 Th. Kalk in 100000 Th. Wasser bezeichnet wurde.

Analyse von Trinkwasser.

Oelseife darf weder kohlens. noch Aetznatron enthalten. 2) Eine verdünnte Salpetersäure, von welcher 1 CC. 10 CC. der Seifenlösung äquivalent ist. — Zur Prüfung eines Wassers versetzt man 100 CC. desselben mit 10 Tropfen Lackmustinctur, kocht zur Verjagung der freien Kohlensäure und tropft nun Salpetersäure bis zur hellrothen Färbung und hierauf Seifenlösung bis zur deutlichen blauen Färbung zu. Ein zweiter Versuch giebt ein genaueres Resultat. Waren zur Lösung des kohlens. Kalks und bis zur Röthung $^{2}/_{10}$ CC. Salpetersäure und hierauf bis zur Blaufärbung 8 CC. Seifenlösung erforderlich, so beträgt, da nach Fleck für den kleinen Ueberschufs an Salpetersäure $^{1}/_{2}$ Härtegrad in Abrechnung zu bringen ist, die temporäre Härte $1^{1}/_{2}$, die bleibende 6 Grade.

Nach J. A. Wanklyn, E. T. Chapman und M. Smith (1) wird die in Wässern vorkommende stickstoffhaltige organische Materie durch Erhitzen des Wassers langsam, rascher bei Gegenwart von Alkalien unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. Nach dem Verdampfen eines solchen Wassers bleibt daher um so weniger von der stickstoffhaltigen Materie im Rückstand, je verdünnter die Lösung war und je langsamer sie verdampft wurde. Eben so unrichtig wird aus dem angeführten Grunde auch die Bestimmung des fertig gebildeten Ammoniaks, wenn man dasselbe durch Destillation unter Zusatz von Alkalien isolirt. Die genannten Chemiker beschreiben nun zur Bestimmung des freien Ammoniaks, des Harnstoffs und der eiweifsartigen Substanzen im Wasser folgendes Verfahren, welches sich auf die von Ihnen beobachtete Thatsache stützt, dafs 1) aller Stickstoff des Harnstoffs (bei Gegenwart von Eiweifsstoffen) durch Kochen mit einer Lösung von kohlens. Natron als Ammoniak entwickelt und 2) aus den eiweifsartigen Substanzen durch Kochen mit Kalilauge $^{1}/_{3}$ und hierauf durch Kochen mit übermangans. Kali der Rest des Stickstoffs als Ammo-

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 445; Laborat. I, 241, 280, 282; Chem. News XVI, 7; J. pr. Chem. CII, 333. Vgl. ferner Bemerkungen von Wanklyn, Laborat. I, 98, 266; und von Smith, ebendaselbst, 114.

Analyse von Trinkwasser.

niak abgeschieden wird. Man bestimmt demnach zuerst, wo diefs thunlich ist, das Ammoniak in dem nicht destillirten Wasser mittelst des Nefsler'schen Reagens (vgl. S. 841); hierauf unterwirft man I ein Liter des Wassers mit etwa 2 Grm. kohlens. Natron einer raschen Destillation, indem man das Destillat in Fractionen von 100 CC. aufsammelt, so lange dasselbe ammoniakhaltig ist (freies Ammoniak geht in die ersten 300 CC. über; bei Gegenwart von Harnstoff verschwindet die Reaction erst mit 500 CC.). Man setzt nun II dem Rückstand 20 CC. Kalilauge (100 Grm. Kalihydrat und 100 Grm. Wasser) zu, destillirt abermals 300 CC. und bringt III so viel krystallisirtes übermangans. Kali zu dem Rückstand, dafs derselbe tief violett gefärbt wird, worauf man, nach Zusatz von Wasser wenn nöthig, wieder 300 CC. destillirt. Die Destillate von I enthalten das fertig gebildete und das von der Zersetzung des Harnstoffs stammende Ammoniak; sie werden zur Bestimmung desselben vereinigt. In dem Destillat von II ist etwas weniger als $^1/_3$ (bei Destillation bis zur Trockne $^1/_3$) und in dem von III der Rest des Stickstoffs der Albuminsubstanzen in der Form von Ammoniak enthalten (1). Wanklyn, Chapman und Smith haben nach diesem Verfahren eine Reihe von Wassern geprüft. In dem Wasser vom Bala Lake, so wie in bei Hampton Court geschöpftem Themsewasser bestimmten Sie 0,25 Milligrm. „Albuminoïd-Ammoniak" im Liter, welcher Gehalt sich durch gutes Filtriren auf $^1/_4$ verringerte. — D. Campbell (2) findet die hier beschriebene Methode unbrauchbar. Nach Seinen Versuchen wird Harnstoff durch Erhitzen mit kohlens. Natron nur dann vollständig zersetzt, wenn die Lösung

(1) Nach weiteren Untersuchungen von Wanklyn (Chem. Soc. J. [2] V, 591) ist es zweckmäfsiger, nach der Destillation mit kohlens. Natron sogleich Kalilauge *und* übermangans. Kali zuzusetzen. Das so entwickelte „Albuminoïd-Ammoniak" soll dann nur ungefähr $^2/_3$ des Stickstoffs der Eiweifsstoffe entsprechen. Nur bei vorläufigem Destilliren mit Kalilauge bis zur Trockne erhalte man *allen* Stickstoff als Ammoniak. — (2) Laborat. I, 485; Chem. News XVI, 189; J. pr. Chem. CII, 835.

Analyse von Trinkwasser.

weniger als 1 Siebenmilliontel enthält. Bei 1 Siebenmilliontel ist Zusatz von Aetzkali, bei 1 Fünfmilliontel Zusatz von übermangans. Kali nothwendig. Eiweifs wird in sehr verdünnter Lösung durch kohlens. Natron ebenfalls vollständig, in weniger verdünnter wenigstens noch zu $^1/_3$ zersetzt. — Nach Wanklyn (1) beruhen aber Campbells' Angaben auf Irrthum. Bei der Destillation verdünnter Eiweifslösungen (3,5 bis 250 Milligrm. im Liter) mit kohlens. Natron werden höchstens 2 pC. des Stickstoffs als Ammoniak entwickelt und nur der *reine* Harnstoff wird durch kohlens. Natron in verdünnter Lösung nicht zersetzt.

Nach F. Bellamy (2) giebt die Ermittelung der organischen Substanz im Wasser mit einer normalen Lösung von übermangans. Kali wegen der ungleichen Oxydirbarkeit derselben sehr ungenaue und nicht mit einander vergleichbare Resultate, die auch dann keinen Rückschlufs auf die Menge der organischen Substanz erlauben, wenn man gleich Anfangs eine überschüssige Menge von übermangans. Kali zusetzt und nach 10tägigem Stehen den Ueberschufs mit arsenigs. Natron zurücktitrirt. Er empfiehlt nun die Anwendung der basisch-schwefels. Thonerde zu diesem Zweck. Eine Lösung von 8 Grm. Alaun in 100 Grm. Wasser wird nach und nach mit 12 CC. einer 10procentigen Lösung von Kalihydrat versetzt, so dafs der entstehende Niederschlag sich langsam wieder löst. Von dieser Lösung setzt man 5 CC. zu einem Liter des zu untersuchenden Wassers, schüttelt gut und bringt den Niederschlag, nach 12- bis 14stündigem Stehen, in eine etwa 15 Millim. weite Röhre, wo sich aus der Höhe desselben die Menge der unorganischen und organischen, und aus der Farbe die der organischen Bestandtheile beurtheilen läfst. Auch kann in dem Niederschlag die Menge des Kohlenstoffs und Stickstoffs durch Elementaranalyse be-

(1) Laborat. I, 442; J. pr. Chem. CIII, 58. — (2) Compt. rend. LXV, 799; Bull. soc. chim. [2] IX, 311; J. pharm. [4] V, 25; VII, 93; Zeitschr. Chem. 1867, 159; 1868, 414; J. pr. Chem. CV, 127; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 320; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 396.

Analyse von Trinkwasser.

stimmt werden. Bei der Behandlung des Niederschlags mit einigen Tropfen Salzsäure oder Essigsäure löst sich die Thonerde, indem die humusartige Substanz meistens ungelöst bleibt.

M. Fuchs (1) hat durch vergleichende Bestimmungen mittelst übermangans. Kali den Einflufs zu ermitteln versucht, welchen verschiedene im Boden enthaltene Pflanzenreste auf den Gehalt des Wassers an organischen Substanzen ausüben. Er fand, dafs stehendes Wasser bei 24tägiger Berührung mit Vegetabilien das Maximum des Gehalts an organischen Materien erreicht und dafs dann wieder eine Verminderung derselben eintreten kann.

Ein von W. Kubel (2) befolgtes Verfahren zur Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser unterscheidet sich nicht wesentlich von dem von Frankland (3) angegebenen.

J. Fuchs (4) ermittelt die Gesammtmenge von salpetriger und Salpetersäure im Wasser in nachstehender Weise. 2 Liter Wasser werden unter Zusatz von reinem übermangans. Kali bis zur bleibenden röthlichen Färbung auf etwa 100 CC. eingedampft in einen langhalsigen Kolben filtrirt und nach weiterem Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen destillirt, indem man das Stofsen durch Zusatz von etwas gefälltem (aber nicht getrocknetem oder geglühtem) schwefels. Baryt verhindert. Das in der suspendirten, kohlens. Baryt enthaltenden Vorlage aufgefangene Destillat wird nach dem Abfiltriren mit Schwefelsäure gefällt und aus dem schwefels. Baryt (nach Abzug der dem vorher ermittelten Chlorgehalt des Wassers entsprechenden Menge) die Salpetersäure berechnet. — Bolley (5) fand bei einer

(1) N. Rep. Pharm. XVI, 513. — (2) Anleitung zur Untersuchung von Wasser. Braunschweig 1866; Zeitschr. anal. Chem. VI, 252. — (3) Jahresber. f. 1866, 761. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VI, 175. — (5) J. pr. Chem. CIII, 489.

Prüfung dieses Verfahrens, dafs dasselbe zwar ziemlich genau sei, dafs aber die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak durch Kochen mit reinem Natron und Zink und Titriren des übergegangenen Ammoniaks als einfacher den Vorzug verdiene.

E. Reichardt (1) empfiehlt zur Darstellung und Analyse der Aschen das folgende Verfahren. Die Substanz wird im locker bedeckten Tiegel bei Dunkelrothglühhitze verkohlt, die Kohle zerrieben, wiederholt mit Wasser ausgekocht und das Filtrat sogleich mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd versetzt. Die rückständige Kohle wird dann mit salpetersäurehaltigem Wasser in der Wärme ausgezogen und der Auszug nebst den Waschwassern mit der ersten Flüssigkeit vereinigt. Man äschert die Kohle nun ein und extrahirt die Asche zuerst mit Wasser und hierauf mit heifser starker Salpetersäure. Auch diese Lösungen werden mit der zuerst erhaltenen vermischt, die Mischung wenn nöthig angesäuert, der aus Chlorsilber und Schwefelsilber (von bei dem Verkohlen gebildetem Schwefelmetall herrührend) bestehende Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten gewogenen Filtrum gesammelt und noch feucht mit Ammoniak übergossen, um das Chlorsilber zu lösen und aus dem Filtrat durch Salpetersäure wieder abzuscheiden. Das bei 100° getrocknete Schwefelsilber wird auf Schwefelsäure berechnet. Der bei der Behandlung der Asche mit Salpetersäure gebliebene Rückstand wird mit concentrirter Salzsäure erwärmt, verdünnt (ein hierbei bleibender unlöslicher Antheil ist auf Kieselsäure zu prüfen), filtrirt und das Filtrat mit dem von dem Silberniederschlag herrührenden vereinigt. Man fällt etwa noch gelöstes Silber durch Salzsäure, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure und bestimmt nun in einem Theil der Lösung die

Analyse von Aschen.

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. III, 137; Arch. Pharm. [2] CXXXII, 88; Zeitschr. anal. Chem. VII, 390; Chem. Centr. 1867, 278; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 535.

Schwefelsäure und Alkalien, in einem andern die übrigen Substanzen nach bekannten Methoden.

Um in den Pflanzenaschen einen Gehalt an Natron nachzuweisen, versetzt Peligot (1) den in Wasser löslichen Theil der Asche mit Barytwasser, filtrirt und verdampft das durch Kohlensäure vom Barytüberschufs befreite Filtrat. Dasselbe wird nun mit Salpetersäure übersättigt und zur Krystallisation verdampft, wo das salpeters. Kali anschiefst. Die Mutterlauge wird mit Schwefelsäure verdampft, der stark geglühte Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung, nach dem Auskrystallisiren des meisten schwefels. Kali's, der freiwilligen Verdunstung überlassen, wo bei Abwesenheit von Natron nur die durchsichtigen Prismen des schwefels. Kali's anschiefsen, während im andern Fall die mehlartig verwitternden Krystalle von schwefels. Natron erhalten werden. Diese letzteren sind noch deutlich erkennbar, wenn das Salzgemenge auch nur 2 pC. schwefels. Natron enthielt.

Aufschliefsung von Silicaten.

Rob. Hoffmann (2) empfiehlt zur Aufschliefsung von Silicaten, in Fällen, in denen auf Alkalien Rücksicht genommen werden soll, statt der wässerigen Flufssäure die Anwendung des Fluorammoniums unter Zusatz von Schwefelsäure. Das fein gepulverte Silicat wird mit 3 bis 4 Th. reinem Fluorammonium gemischt, in einer Platinschale mit Schwefelsäure durchfeuchtet und Anfangs im Wasserbade, später, nach mehrmaligem Zusatz von Schwefelsäure, über der freien Flamme bis zur Verjagung aller Säure erhitzt. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak und kohlens. Ammoniak ausgefällt und, bei Anwesenheit von Magnesia nach Entfernung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum, unter Zusatz von Oxalsäure zur Trockne verdampft und geglüht. Bei der Behandlung mit Wasser gehen die Alkalien in Lösung.

(1) In der S. 763 angeführten Abhandlung. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 366.

Analyse von Mineralien, welche Tantalsäure, Niobsäure und Titansäure enthalten.

C. Marignac (1) empfiehlt zur Analyse des Aeschynits und ähnlicher Mineralien, welche neben Niobsäure und Tantalsäure auch Titansäure enthalten, das Aufschliefsen mit 2 Th. saurem Fluorkalium, wodurch dieselben bei dem Schmelzen leicht und vollständig zersetzt werden. Das erkaltete Schmelzproduct giebt in der Siedehitze an Wasser, das mit Flufssäure angesäuert ist, die metallischen Säuren als alkalische Doppelfluoride nebst Spuren der anderen Bestandtheile ab, während die ganze Menge der erdigen Fluorüre zurückbleibt. Die mit den Waschwassern (2) vereinigte Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in kochendem Wasser aufgenommen und der hierbei ungelöst zurückbleibende geringe Antheil mit dem vorhergehenden vereinigt, die filtrirte Lösung aber durch Schwefelwasserstoff von einem etwaigen Metall(Zinn-)gehalt befreit und hierauf mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Dem Rückstand entzieht man durch Kochen mit wässeriger schwefliger Säure einen kleinen Eisengehalt, fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung durch unterschwefligs. Natron zuerst die geringe gleichzeitig gelöste Menge von Metallsäuren, und zuletzt, nach der Oxydation mit Chlorgas, das Eisen. Die unlöslichen erdigen Fluorverbindungen werden mit concentrirter Schwefelsäure verdampft, der Rückstand in Wasser wieder gelöst und die Erden nach bekannten Methoden geschieden. — Das Aufschliefsen mit saurem schwefels. Kali, zweckmäfsig für Mineralien, welche nur Tantalsäure und Niobsäure enthalten, hat bei gleichzeitiger Anwesenheit von Titansäure den Nachtheil, dafs bei der Behandlung mit Wasser ein Theil der metallischen Säuren in Lösung geht (vgl. S. 211) und von den Basen nur schwierig geschieden werden kann.

(1) In der S. 210 angeführten Abhandlung. — (2) Bei dem Auswaschen geht ein schwerlösliches Kalium-Eisendoppelfluorür allmälig in Lösung; sehr langes Auswaschen ist deshalb überflüssig.

Glas- und Sandfilter.

W. Gibbs (1) wendet zum Abfiltriren von Niederschlägen, welche bei einer bestimmten Temperatur getrocknet werden sollen, Filter von Glas oder Sand an, wie man sie erhält, wenn man den Trichter unten mit gröberen Glasstücken verstopft und darüber Lagen von pulverisirtem Glas oder Sand bringt, in der Art, dafs die oberste Lage aus dem feinsten Pulver besteht.

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen. Wirksamer Sauerstoff.

C. D. Braun (2) hat das von Ihm gegebene Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure (3) ausführlicher beschrieben und gezeigt, dafs dasselbe auch zur Bestimmung der salpetrigen, unterchlorigen, chlorigen, Chlor- und Chromsäure, so wie allgemein zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in Säuren und Metalloxyden, selbst in Gemengen solcher Substanzen anwendbar ist, wofür Er Formeln aufstellt und Belege mittheilt.

Wasser.

Zur Bestimmung des Wassers in krystallisirten Kieselfluorverbindungen befeuchtet F. Stolba (4) eine gewogene Menge von gebrannter Magnesia mit Wasser, fügt dann der breiartigen Masse die Kieselfluorverbindung zu, so dafs sie sich löst, und glüht nach dem Eintrocknen. Die Gewichtszunahme des Tiegelinhalts entspricht der wasserfreien Kieselfluorverbindung, deren Wassergehalt sich nun aus der Differenz des ursprünglichen Gewichts ergiebt.

Kohlensäure.

C. Scheibler (5) hat (nebst dem dazu gehörigen Apparat) ein Verfahren zur raschen und genauen volume-

(1) Sill. Am. J. [2] XLIV, 215; Chem. News XVII, 210; Zeitschr. Chem. 1867, 720; Zeitschr. anal. Chem. VII, 84. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 42; im Auszug Zeitschr. Chem. 1867, 493. — (3) Jahresber. f. 1860, 632; f. 1865, 718. — (4) J. pr. Chem. CI, 157; Zeitschr. Chem. 1867, 605; Zeitschr. anal. Chem. VII, 93; Chem. Centr. 1868, 158. — (5) Aus der Zeitschr. des Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie XVI, 644 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 306; Zeitschr. anal. Chem. VI, 261 (mit Zeichnung des Apparats); Zeitschr. Chem. 1867, 59.

trischen Bestimmung der Kohlensäure (insbesondere in den Saturationsgasen der Rübensäfte) beschrieben. Es beruht darauf, dafs ein gemessenes Gasvolum mit Kalilauge behandelt wird, wo sich aus der Differenz des Volums das der Kohlensäure ergiebt.

Phosphorsäure.

R. Fresenius (1) überzeugte sich von der Unrichtigkeit einer Angabe von W. Herapath (2), wonach bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Phosphorsäure etwas Phosphorwasserstoff entstehen soll. Er fand, dafs Phosphorsäure durch Wasserstoff im Entstehungszustand nicht reducirt wird und dafs selbst dann keine Spur Phosphorwasserstoff sich bildet, wenn eine grofse Menge eines phosphors. Salzes in den Wasserstoffentwickelungsapparat gebracht wird.

Fresenius (3) hat ferner das von Ihm zur Bestimmung der Phosphorsäure im Phosphorit befolgte Verfahren genau beschrieben. Die Lösung von etwa 0,5 Grm. des Minerals in etwa 8 CC. concentrirter Salzsäure wird zur Trockne verdampft, der Rückstand nach dem Befeuchten mit 2 CC. Salzsäure in 10 CC. Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) gelöst, nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt, nach nochmaligem Verdampfen wieder in 5 CC. Salpetersäure aufgenommen und die Flüssigkeit nun mit 150 bis 200 CC. einer (etwa 5 pC. Molybdänsäure enthaltenden) salpeters. Lösung von molybdäns. Ammoniak 12 Stunden bei 40° digerirt. Wenn eine Probe der überstehenden Flüssigkeit mit der Molybdänsäurelösung sich nicht mehr trübt, so wird der Niederschlag abfiltrirt, mit einer Mischung von 100 Th. der Molybdänsäurelösung, 20 Th. Salpetersäure und 80 Th. Wasser ausgewaschen, in möglichst wenig wässerigem Ammoniak gelöst, die annähernd mit Salzsäure neutralisirte Lösung mit einer Mischung von schwefels.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 203. — (2) Pharm. J. Trans. VII, 57. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 403.

Magnesia, Salmiak und Ammoniak gefällt und die abgeschiedene, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschene phosphors. Ammoniakmagnesia, unter Hinzurechnung des gelöst gebliebenen Antheils (etwa 0,002 Grm. für 110 CC. Filtrat) wie gewöhnlich bestimmt.

Borsäure.

Wöhler (1) hat bei der Analyse des Boraluminiums (S. 137) die Beobachtung gemacht, daſs aus einer salzs. Lösung von Thonerde und Borsäure durch kohlens. Ammoniak auch ein Theil der Borsäure gefällt wird und von der Thonerde nur durch Erhitzen mit Fluſssäure getrennt werden kann.

Unterschweflige Säure.

Nach C. Lea (2) läſst sich das im Jahresber. f. 1864, 291 angeführte Verhalten des Ruthensesquichlorids gegen unterschwefligs. Natron auch als empfindliches Reagens auf unterschwefligs. Salze anwenden. Eine verdünnte, mit einigen Tropfen Salzsäure zum Sieden erhitzte und dann mit Ammoniak übersättigte Lösung von Ruthensesquichlorid färbt sich, mit unterschwefligs. Salzen erhitzt, rosenroth bis carminroth, bei concentrirten Lösungen fast schwarz. Eine Lösung von unterschwefligs. Natron färbt sich bei $^1/_{4000}$ rosenroth, bei $^1/_{12000}$ fleischroth und bei $^1/_{25000}$ noch lachsroth.

Schweflige Säure.

Bringt man, nach E. Smith (3), einen Streifen Flieſspapier, welches mit einer gemischten Lösung von schwefels. Eisenoxyd und Ferridcyankalium getränkt ist, in den Dampf von brennendem Schwefel, so färbt es sich sofort schön blau. Mit einer Lösung von schwefliger Säure sowie mit einem schwefligs. und unterschwefligs. Salz entsteht dieselbe Reaction, mit einem schwefels. Salz (mit Ausnahme von Eisenvitriol) aber nur eine grünliche Färbung. In derselben Weise lassen sich salpetrigs. und sal-

(1) In der S. 137 angeführten Abhandlung. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 222; Chem. News XVI, 215; Zeitschr. Chem. 1867, 730; J. pr. Chem. CIII, 444; Zeitschr. anal. Chem. VII, 245; Bull. soc. chim. [2] IX, 312. — (3) Chem. News XVI, 228; Zeitschr. Chem. 1868, 220.

peters. Salze unterscheiden. Setzt man zu der gemischten Lösung von schwefels. Eisenoxyd und Ferridcyankalium einige Tropfen Salpetersäure und dann ein salpetrigs. Salz, so bildet sich ein grünlich-blauer Niederschlag, während mit einem salpeters. Salz nur eine grünliche Färbung entsteht. Auch Kohlenoxyd, Phosphor und phosphorige Säure bewirken unter Bildung des blauen Niederschlags die Reduction des Eisenoxydsalzes.

Schwefelsäure.

Gräger (1) empfiehlt zur volumetrischen Bestimmung von gebundener Schwefelsäure, das schwefels. Salz mittelst Chlorbaryum in Chlormetall, dieses sodann durch Digestion mit einem Ueberschufs von kohlens. Silber in kohlens. Salz überzuführen und das so gebildete, dem ursprünglich vorhandenen schwefels. Salz entsprechende kohlens. Salz mit Normalsalpetersäure zu bestimmen.

Unterchlorige Säure.

J. Kolb (2) empfiehlt zur Analyse des Chlorkalks, das bleichende Chlor chlorometrisch nach Gay-Lussac, und den gesammten, in der Form von Chlormetall und unterchlorigs. Salz vorhandenen Chlorgehalt in einer anderen Probe nach vorläufigem Erwärmen mit Ammoniak [wodurch das unterchlorigs. Salz nach der Gleichung $3\,(CaO, ClO) + 2\,NH_3 = 3\,CaCl + 6\,HO + 2\,N$ in Chlormetall übergeht (3)] durch Fällen mit salpeters. Silber zu bestimmen. Bei vollkommen normalem Chlorkalk $(CaO, ClO + CaCl)$ geben beide Methoden dasselbe Resultat, bei theilweiser Zersetzung in chlors. Kalk und Chlorcalcium giebt die zweite Methode einen Ueberschufs an Chlor. Zur Ermittelung des Gehaltes an chlors. Kalk erwärmt man eine dritte Probe mit Ammoniak, säuert hierauf mit verdünnter Schwefelsäure stark an, setzt metallisches Zink zu und überläfst die Mischung zur Umwandlung der Chlorsäure in Chlorwasserstoff einige Stunden der Einwirkung des Wasserstoffs.

(1) Jahrb. Pharm. XXVII, 65; Zeitschr. anal. Chem. VI, 443. — (2) In der S. 192 angeführten Abhandlung. — (3) Ob ohne alle Bildung von chlors. Salz? Vgl. Jahresber. f. 1861, 142.

Ergiebt die Fällung mit salpeters. Silber nach dieser Behandlung einen gröfseren Chlorgehalt, als der nach der zweiten Methode gefundene, so ist der Ueberschufs als chlors. Salz zu berechnen.

Chlorsäure.

C. Stelling (1) benutzt das Zerfallen der Chlorsäure beim Kochen mit Eisenoxydul in alkalischer Lösung nach der Gleichung $KO, ClO_5 + 12 FeO = KCl + 6 Fe_2O_3$ zur Bestimmung derselben. Man erhitzt das chlors. Salz mit Eisenvitriol und chlorfreier Kalilauge zum Sieden und bestimmt in der von dem Eisenoxydhydrat abfiltrirten und mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit das Chlor. Auch zur Bestimmung des gesammten Chlorgehalts in unterchlorigs. Salzen ist dieses Verfahren anwendbar.

Brom, Jod.

Zur Erkennung von Jod und Brom versetzt Phipson (2) die stark verdünnte und mit Salzsäure angesäuerte Lösung in einer 2 Fufs langen Röhre mit etwas Schwefelkohlenstoff und dann unter Umschütteln mit kleinen Mengen einer concentrirten Lösung von Chlorkalk. Der Schwefelkohlenstoff färbt sich zuerst bei Anwesenheit von Jod purpurviolett und entfärbt sich dann bei weiterem Chlorzusatz, unter Bildung von Chlorjod; ist auch Brom zugegen, so nimmt der Schwefelkohlenstoff unmittelbar nach der Entfärbung eine orangegelbe Farbe an.

Nach H. Pellet (3) tritt die Entfärbung der blauen Jodstärke beim Erhitzen und die Wiederkehr der Färbung bei der Abkühlung nur in solchen Flüssigkeiten (Lösung von Stärke, Chlornatrium) ein, in welchen die Jodstärke in der Wärme löslich, in der Kälte aber wenig oder nicht löslich ist. Die Entfärbung ist daher nach Ihm nur ein die Auflösung begleitendes Phänomen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 32; Zeitschr. Chem. 1867, 540; Bull. soc. chim. [2] IX, 53. — (2) Compt. rend. LXV, 176; Zeitschr. anal. Chem. VII, 97; Chem. Centr. 1868, 879. — (3) Bull. soc. chim. [2] VII, 147; Zeitschr. Chem. 1867, 352; Chem. Centr. 1867, 1008.

Salpetersäure.

C. D. Braun (1) gründet auf eine Beobachtung von A. W. Hofmann (2) das nachstehende Verfahren zum Nachweis der Salpetersäure und salpetrigen Säure. Man vermischt auf einem Uhrglase 1 CC. reine concentrirte Schwefelsäure tropfenweise mit $^1/_2$ CC. einer Lösung von schwefels. Anilin und bringt mittelst eines Glasstabes ein wenig der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit an den Rand der Probemischung. Beim langsamen Vermischen erscheinen nun, wenn Spuren von Salpetersäure vorhanden sind, intensiv incarnatrothe Striche und Bogen, bis sich allmälig die ganze Flüssigkeit rosenroth färbt, bei etwas mehr Salpetersäure wird dieselbe carminroth bis braunroth oder braungelb. Es gelingt so, in der englischen Schwefelsäure sowie in dem Brunnen- und Regenwasser einen Gehalt an Salpetersäure nachzuweisen.

E. Schulze (3) fand bei einer vergleichenden Prüfung der zur Bestimmung der Salpetersäure in Pflanzenstoffen empfohlenen Methoden, dafs die von Fr. Schulze (4) angegebene bei Anwendung von reinem Salpeter zwar befriedigende Resultate giebt, aber bei Pflanzensäften und -extracten nicht anwendbar ist. Das Verfahren von Schlösing (5) ist dagegen für genannten Zweck als bequem und zuverlässig zu empfehlen. E. Schulze überzeugte sich ferner, dafs beim Glühen einer Pflanzensubstanz mit Natronkalk der in nicht allzugrofser Menge vorhandene Salpetersäuregehalt ganz in Ammoniak übergeführt wird und dafs somit für solche Fälle auch das Will-Varrentrapp'sche Verfahren der Stickstoffbestimmung sich anwenden läfst.

Fr. Schulze (6) empfiehlt nun, in Folge der vor-

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 71; Zeitschr. Chem. 1867, 541; Chem. Centr. 1867, 395; Bull. soc. chim. [2] IX, 52. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVII, 60. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 379; Chem. Centr. 1868, 312, 479. — (4) Jahresber. f. 1861, 835. — (5) Jahresber. f. 1853, 654; f. 1854, 724. — (6) Zeitschr. Chem. 1868, 296; Zeitschr. anal. Chem. VII, 390.

Salpetersäure.

stehenden Beobachtung von E. Schulze, zur Beseitigung der den Fehler bedingenden organischen Materien den Abdampfungsrückstand des Wassers oder die Pflanzensubstanz, in welchem die Salpetersäure bestimmt werden soll, zuerst mit verdünnter Kalilauge (zur Entfernung des Ammoniaks) und dann in alkalischer Lösung mit einem Ueberschufs von übermangans. Kali zu erhitzen. Nach der Entfernung der überschüssigen Uebermangansäure durch ein ameisens. Salz sei nun die Salpetersäure in dem genau mit Schwefelsäure neutralisirten und eingeengten Filtrat auf gasvolumetrischem Wege mittelst Aluminium zu bestimmen.

Nach R. Schenk und E. Th. Chapman (1) ist das von Pugh (2) angegebene Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure durch Umwandlung derselben in Ammoniak mittelst Zinnchlorür und Ermittelung des Ueberschusses des letzteren auf volumetrischem Wege aus dem Grunde für Brunnenwasser nicht anwendbar, weil durch organische Materien jeder Art (und durch stickstoffhaltige unter Ammoniakbildung) das Zinnchlorür ebenfalls in Zinnchlorid übergeführt wird. Durch Abdestilliren des gebildeten Ammoniaks ist nur in dem Fall ein sicheres Resultat zu erlangen, wenn keine andere stickstoffhaltige Substanz als Salpetersäure zugegen ist.

C. Nöllner (3) benutzt die Löslichkeit des salpeters. Ammoniaks in Alkohol zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter und in den Salpeterlaugen. Man erwärmt etwa 1 Grm. des Salzes mit schwefels. Ammoniak und wenig Wasser, fügt dann absoluten Alkohol zu und vermischt die von den schwefelsauren Salzen abfiltrirte Flüs-

(1) Laborat. I, 152; Zeitschr. anal. Chem. VI, 372; J. pr. Chem. CII, 380; Chem. Centr. 1868, 310. — (2) Jahresber. f. 1859, 672. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 375; Zeitschr. Chem. 1867, 694; Chem. Centr. 1868, 313; N. Jahrb. Pharm. XXIX, 286; Bull. soc. chim. [2] IX, 201.

sigkeit mit einer alkoholischen Lösung von reinem Aetzkali, wodurch salpeters. Kali gefällt wird, welches nach dem Waschen mit Weingeist gewogen wird. — Auf eine dieses Verfahren auch für technische Zwecke als unbrauchbar erklärende Kritik von A. Span (1) hat Nöllner (2) mit weiteren Erläuterungen geantwortet.

Salpetrige Säure.

W. Kubel (3) hat das ursprünglich von Péan de Saint-Gilles (4), dann von Feldhaus (5) angewendete Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure in der Art abgeändert, dafs Er die neutrale oder alkalische Lösung des salpetrigs. Salzes mit einem Ueberschufs der Chamäleonlösung und dann die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte noch rothe Lösung mit einem bekannten Volum einer entsprechend verdünnten Eisenvitriollösung versetzt. Der Ueberschufs des Eisenoxydulsalzes wird dann zurücktitrirt. Es wird dadurch einem Verlust an salpetriger Säure vorgebeugt und der Punkt der beendeten Oxydation ist scharf zu erkennen.

Ammoniak.

E. T. Chapman (6) verwerthet das von Nessler (7) zum Nachweis des Ammoniaks angegebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung. Man bereitet sich eine Normalflüssigkeit durch Vermischen einer heifs gesättigten Lösung von 50 Grm. Jodkalium mit Sublimatlösung, bis der rothe Niederschlag bleibend ist, Filtriren, Zusetzen von 150 Grm. Kali in concentrirter Lösung, Verdünnen auf 1 Liter, nochmaliges Zufügen von wenig (etwa 5 CC.) Quecksilberlösung und Aufbewahren der geklärten Flüssigkeit bei Luftabschlufs. Zur quantitativen Bestimmung des

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 264; Zeitschr. anal. Chem. VII, 354; Bull. soc. chim. [2] X, 27. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 54; Zeitschr. anal. Chem. VII, 355. — (3) J. pr. Chem. CII, 229; Zeitschr. Chem. 1868, 314; Chem. Centr. 1868, 311; Bull. soc. chim. [2] IX, 203. — (4) Jahresber. f. 1858, 583 f. — (5) Jahresber. f. 1860, 632; f. 1862, 579. — (6) Laborat. I, 267; Zeitschr. Chem. 1867, 670; Zeitschr. anal. Chem. VII, 478; Bull. soc. chim. [2] IX, 311. — (7) Jahresber. f. 1856, 608.

Ammoniaks versetzt man 100 bis 150 CC. der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einem bestimmten Mafs der Probelösung und vergleicht die entstehende Färbung mit derjenigen, welche sich bei gleichem Verfahren und Verdünnung in einem anderen Cylinder mit einer normalen Lösung von schwefels. Ammoniak (im Liter 0,3882 des Salzes enthaltend) erzeugt, bis bei Anwendung verschiedener Mengen der normalen Lösung die Färbung und damit auch die Menge des Ammoniaks gleich ist. Am genauesten fallen die Resultate mit Lösungen aus, welche in 100 CC. nicht mehr als $^1/_{10}$ Milligrm. Ammoniak enthalten. — Bolley (1) fand bei einer Prüfung dieses Verfahrens, dafs damit zwar noch Unterschiede von $^1/_5$ Milligrm. Ammoniak erkannt werden können, dafs aber dasselbe bei der Untersuchung von Trinkwassern deshalb nicht anwendbar ist, weil die durch niederfallenden Kalk entstehende Trübung die Vergleichung unmöglich macht.

Kali.

H. Kämmerer (2) empfiehlt zur genauen Bestimmung der Alkalien in ihren Verbindungen mit organischen Säuren, nach dem Verkohlen des Salzes bei möglichst niedriger Temperatur einige Krystalle von reinem schwefels. Ammoniak und etwas Wasser in den Tiegel zu bringen und nach dem Verdampfen des letzteren den bedeckten Tiegel nochmals zum Glühen zu erhitzen. Im Falle hierbei nicht alle Kohle verbrennt, wird das rückständige schwefels. Salz noch mit etwas salpeters. Ammoniak geglüht.

Kohlens. Kali.

A. Vogel (3) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs bei der Prüfung des Weinsteins durch Glühen und Titriren des gebildeten kohlens. Kali's sehr grofse Verluste stattfinden können, wenn starke Glühhitze angewendet wird.

(1) J. pr. Chem. CIII, 494; Zeitschr. anal. Chem. VII, 478; Bull. soc. chim. [2] X, 27. — (2) J. pr. Chem. CIII, 188; Zeitschr. anal. Chem. VII, 221; Bull. soc. chim. [2] X, 245. — (3) N. Rep. Pharm. XVI, 554; Zeitschr. anal. Chem. VII, 149.

Kohlens. Kali.

Aehnliche Beobachtungen hat auch Landolt (1) bei der Bestimmung der wesentlich aus kohlens. Kali bestehenden Asche von Rohzucker gemacht. Schon über der gewöhnlichen Flamme eines Bunsen'schen Brenners verflüchtigt sich kohlens. Kali, und zwar um so reichlicher, je gröfser die Menge des Salzes ist. Bei ungefähr gleichen Quantitäten ist die Verflüchtigung der Dauer des Glühens ziemlich genau proportional. Landolt hat aus Seinen Bestimmungen für Aschenmengen bis zu 80 Milligrm. eine Tabelle berechnet, welche die nöthige Correction angiebt. Beträgt z. B. der Salzrückstand 80 Milligrm., so sind 5 Milligrm. zuzurechnen, wenn das Glühen $^1/_2$ Stunde währte, 10 Milligrm. für 1 stündiges, 16 Milligrm. für $1^1/_2$ stündiges und 20 Milligrm. für 2 stündiges Glühen. Selbstverständlich gelten diese Zahlen nur für eine bestimmte Gröfse der Flamme und des Tiegels.

Nach Th. Becker (2) wird der Kaligehalt der Abraumsalze von Stassfurt zur Controle des Fabrikbetriebes in nachstehender Weise ermittelt. 3,76 Grm. ($^1/_2$ Aeq.) des zu prüfenden (stets Chlornatrium enthaltenden) Chlorkaliums werden in der Wärme in 50 bis 60 CC. gesättigter Weinsteinlösung gelöst und auf je 10 pC. des vermutheten Gehalts an Chlorkalium 1 Grm. zweifach-weins. Natron, welches in 50 bis 60 CC. Weinsteinlösung gelöst ist, zugefügt. Nach dem Abkühlen und Umschütteln wird die überstehende Flüssigkeit mittelst einer Pumpenvorrichtung abgesogen und der Weinstein durch Normalalkali volumetrisch bestimmt.

Natron.

Zur Bestimmung eines Gehalts von Aetznatron in der calcinirten Soda ermittelt K. Frisch (3) den Kohlensäure-

(1) In Seiner Schrift : Bericht über die Analysen, welche auf Veranlassung des Königl. Preufs. Ministeriums . . . . . mit Rüben-Rohzucker ausgeführt worden sind, Berlin 1867, S. 29; im Auszug Zeitschr. anal. Chem. VII, 20. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 40 (mit Zeichnung); Zeitschr. anal. Chem. VI, 257. — (3) J. pr. Chem. C, 254; Zeitschr. anal. Chem. VI, 458; Chem. Centr. 1867, 816.

gehalt derselben vor und nach dem Glühen, wo sich dann auch aus der Differenz der Wägungen der Soda und der beiden Kohlensäurebestimmungen der Wassergehalt ergebe.

Kalk. H. Schwarz (1) trennt Kalk und Magnesia durch Behandeln der gewogenen schwefels. Salze mit einer kalt gesättigten Lösung von reinem Gyps und Wägen des mit derselben Lösung ausgewaschenen ungelöst bleibenden schwefels. Kalks.

Thonerde. Nach E. Fleischer (2) ist die phosphors. Thonerde, ähnlich dem Thonerdehydrat, in Ammoniak etwas löslich, sofern nach dem Vermischen einer Lösung von Phosphorsalz mit einem kleinen Ueberschufs von Alaun durch nachheriges Uebersättigen mit Ammoniak nicht alle Phosphorsäure als Thonerdesalz gefällt wird. In neutraler oder schwach essigs. Lösung läfst sich dagegen, bei Vermeidung eines gröfseren Thonerdeüberschusses, die Phosphorsäure so vollständig ausfällen, dafs dieselbe in dem Filtrat mittelst molybdäns. Ammoniak nicht mehr nachweisbar ist. Auch in essigs. Thonerde und anderen Thonerdesalzen ist die phosphors. Thonerde nicht ganz unlöslich, denn beim Eintropfen einer verdünnten Lösung von Phosphorsalz in überschüssig bleibende essigs. Thonerde entsteht keine Trübung; umgekehrt erscheint aber sogleich ein starker Niederschlag, wenn die essigs. Thonerde dem Phosphorsalz zugefügt wird. — Als Indicator für die Endreaction der früher (3) beschriebenen volumetrischen Bestimmung der Thonerde und Phosphorsäure empfiehlt Fleischer jetzt eine weingeistige Lösung von Brasilin (Rothholzextract), welche sich beim Erwärmen mit einer selbst sehr verdünnten Lösung von essigs. Thonerde deutlich blauviolett färbt.

Cer. Verdampft man, nach M. Pattison und J. Clark (4),

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 24. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 28. — (3) Jahresber. f. 1865, 707. — (4) Chem. News XVI, 259; Zeitschr. Chem. 1868, 191; Zeitschr. anal. Chem. VII, 249; N. Arch. ph. nat. XXXI, 335; Bull. soc. chim. [2] X, 29.

eine Lösung von Cer-, Didym- und Lanthanoxyd in wässeriger Chromsäure zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 110°, so lösen sich beim nachherigen Behandeln mit Wasser nur Didym- und Lanthanoxyd, während Ceroxyd als gelblichweifses, erst beim Schmelzen mit zweifachschwefels. Kali löslich werdendes Pulver rein zurückbleibt.

Mangan.

Zur Nachweisung des Mangans in festen Körpern erhitzt man dieselben, nach C. D. Braun (1), in einer Perle von pyrophosphors. Natron an dem Oehr eines Platindrahts ein bis zwei Minuten in der Oxydationsflamme und befeuchtet dann die erkaltete Perle mit Salpetersäure, wo bei Gegenwart von Mangan entweder sogleich oder nach nochmaligem Erhitzen in dem äufseren Flammensaum die dem phosphors. Manganoxyd (2) angehörende rothviolette Färbung entsteht. — Auch zur Erkennung des Mangans in Lösungen läfst sich die Bildung des pyrophosphors. Manganoxyds benutzen. Man vermischt eine mäfsig concentrirte Lösung von pyrophosphors. Natron mit der auf Mangan zu prüfenden Flüssigkeit, bis der gebildete Niederschlag sich nicht mehr löst, erhitzt dann unter Zusatz von etwas Bleisuperoxyd zum Sieden und filtrirt. Das braun gefärbte Filtrat wird, bei Anwesenheit von Mangan, auf Zusatz von etwas Salzsäure in gelinder Wärme violettroth bis violettbraun. — Zur Nachweisung des Mangans in Pflanzentheilen trägt man dieselben allmälig in ein schmelzendes Gemisch von 5 Th. Salpeter und 1 Th. pyrophosphors. Natron ein. Die blaugrüne Masse nimmt, wiederholt mit Salpetersäure verdampft und schliefslich nochmals zum Schmelzen erhitzt, eine Lilafarbe an.

Das Mangan läfst sich, nach W. Gibbs (3), analog

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 73; Zeitschr. Chem. 1867, 541; Chem. Centr. 1867, 396. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 656. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 216; Chem. News XVII, 195; Zeitschr. Chem. 1867, 721; J. pr. Chem. CIII, 395; Zeitschr. anal. Chem. VII, 101; Bull. soc. chim. [2] IX, 201.

wie die Magnesia, als phosphors. Manganoxydul-Ammoniak bestimmen. Dieses Salz ist luftbeständig und so gut wie unlöslich in heifsem Wasser, in Ammoniak und Ammoniaksalzen. Man versetzt die zu fällende Manganoxydullösung mit einem reichlichen Ueberschufs von phosphors. Natron, löst den weifsen gallertartigen Niederschlag in überschüssiger Salzsäure, erhitzt zum Sieden und fügt Ammoniak im Ueberschufs zu. Das sich nun in perlglänzenden, blafsrosenrothen Schuppen ausscheidende Salz wird nach viertelstündigem Sieden abfiltrirt, mit heifsem Wasser ausgewaschen und geglüht. Färbt sich das Salz beim Auswaschen dunkler roth, so mufs es von Neuem in Salzsäure gelöst und unter Zusatz von phosphors. Natron in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt werden.

Arsen. R. Fresenius (1) fand, dafs ein als chemisch rein bezogenes kohlens. Natron eine geringe Menge Arsen enthielt, so dafs es beim Glühen mit Cyankalium im Kohlensäurestrom deutliche Spuren eines Arsenspiegels gab. Es ist deshalb zweckmäfsig, das zur Reduction des Schwefelarsens dienende Gemenge von 3 Th. kohlens. Natron und 1 Th. Cyankalium im verschlossenen Porcellantiegel zu schmelzen und stark zu erhitzen.

Fresenius (2) hat ferner durch Versuche festgestellt, dafs bei der Behandlung des mit organischen Substanzen gemengten Schwefelarsens nach dem von Ihm und v. Babo beschriebenen Verfahren (Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure, Verdampfen und Erhitzen des Rückstandes mit Schwefelsäurehydrat zur Zerstörung der organischen Materie) keine Verflüchtigung von arseniger Säure stattfindet, auch wenn die Temperatur bis zur reichlichen Entwickelung von Schwefelsäuredämpfen gesteigert wurde.

Derselbe (3) besprach die Wichtigkeit quantitativer Bestimmungen der Gifte bei gerichtlichen Untersuchungen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 201. — (2) Ebendaselbst, 200. — (3) Ebendaselbst, 195.

Zink.

E. Brescius (1) macht auf die schon von Wackenroder beobachtete Thatsache aufmerksam, dafs mittelst Zink und Salzsäure entwickeltes Wasserstoffgas, auch wenn dasselbe durch ein Rohr mit Baumwolle geleitet wird, bei der Marsh'schen Probe auf Porcellan schwarze Flecken von Zink giebt, welche durch fortgerissenes Chlorzink bedingt sind. Mittelst Zink und Schwefelsäure entwickeltes Wasserstoffgas giebt diese Flecke nicht.

H. Schweikert (2) hat die Beobachtung gemacht, dafs Zinkoxyd von Phosphorsäure durch Schmelzen mit kohlens. Natron und Behandeln der Schmelze mit Wasser nicht vollständig geschieden werden kann, sofern ein Theil der Phosphorsäure bei dem Zinkoxyd zurückbleibt und ein kleiner Theil des letzteren (als Zinkoxyd-Natron) in die Lösung übergeht. Nach Demselben ist ferner kohlens. Zinkoxyd in kohlens. Natron nicht ganz unlöslich und wird aus dieser Lösung auch durch längeres Kochen nicht gefällt. Bei der analytischen Fällung des Zinkoxyds ist daher ein erheblicher Ueberschufs an kohlens. Natron zu vermeiden oder vor dem Erhitzen zu neutralisiren.

Blei.

Zur quantitativen Bestimmung des Blei's in löslichen oder unlöslichen Verbindungen erwärmt F. Stolba (3) die betreffende Verbindung in einem Platinschälchen mit salzsäurehaltigem Wasser und reinem Zink, bis zur vollkommenen Reduction des Blei's, die sich daran erkennen läfst, dafs das vom Bleiüberzug befreite Zink in der Flüssigkeit seine blanke Beschaffenheit behält. Der ausgeschiedene Bleischwamm wird mit Brunnenwasser, dem ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt ist, in der Platinschale ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 150 bis 200° gewogen. Das hierbei entstandene Bleioxyd wird durch kalte Behandlung

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 226; Zeitschr. anal. Chem. VII, 247. —
(2) In der S. 259 angef. Notiz; ferner Zeitschr. anal. Chem. VII, 246. —
(3) J. pr. Chem. CI, 150; Zeitschr. Chem. 1867, 605; Zeitschr. anal. Chem. VII, 102; Bull. soc. chim. [2] VIII, 263; Chem. News XVII, 2.

mit Wasser, dem 2 bis 4 CC. Normalsalpetersäure zugefügt sind, in Lösung gebracht und die Menge des gelösten Blei's durch Zurücktitriren der unverbundenen Salpetersäure ermittelt.

Thallium.

Der Nachweis des Thalliums in gerichtlichen Fällen gelingt nach W. Marmé (1) am sichersten, wenn der entfärbte saure Auszug der Electrolyse unterworfen wird. Das auf diese Weise an einem Platindraht fixirte und vorsichtig mit destillirtem Wasser von anhängender Flüssigkeit gereinigte Metall bringt man dann direct in die Flamme des Spectralapparats.

Eisen.

Von der Beobachtung ausgehend, dafs eine freie Salzsäure enthaltende Eisenoxydlösung mit allmälig zugefügtem unterschwefligs. Natron nach der Gleichung $2(NaO, S_2O_2) + Fe_2Cl_3 + HCl = 2NaCl + 2FeCl + S_4O_5, HO$ (also ohne Entwickelung von schwefliger Säure und ohne Fällung von Schwefel) sich umsetzt, empfiehlt A. C. Oudemans jun. (2) das nachstehende Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens. Man vermischt die das Eisen als Oxyd und aufserdem freie Salzsäure enthaltende, zweckmäfsig auf 40° erwärmte Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer Lösung von Kupfervitriol, dann mit Schwefelcyankalium bis zur dunkelrothen Färbung, und läfst nun, zuletzt tropfenweise, die normale Lösung von unterschwefligs. Natron zufliefsen, bis die Flüssigkeit wasserhell erscheint. Das die Rolle einer Contactsubstanz spielende Kupferoxydsalz vermittelt die rasche Reduction des Eisenoxyds.

J. P. Cooke jr. (3) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Eisenoxyduls in unlöslichen Silicaten, welches sich von dem von Werther (4) angegebenen nicht wesentlich unterscheidet.

(1) Aus Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXXXV, 286 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 503. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 129; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 400. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 347; Zeitschr. Chem. 1868, 222; J. pr. Chem. CII, 454; Zeitschr. anal. Chem. VII, 99; Bull. soc. chim. [2] X, 245. — (4) Jahresber. f. 1864, 714.

E. G. Tosh (1) hat Seine bei der Analyse von Roheisen nach verschiedenen Methoden gemachten Erfahrungen mitgetheilt.

Chrom.

Zur Trennung von Eisen, Thonerde und Chrom für qualitative Zwecke löst F. S. Barff (2) die ausgewaschenen und wieder getrockneten Oxyde in starker heifser Salpetersäure unter Zusatz von etwas chlors. Kali bis zur Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure. Nach der Ausfällung des Eisens (und Mangans) durch Kali und der Thonerde durch Salmiak läfst sich die Chromsäure durch ein Barytsalz erkennen.

Nickel und Kobalt.

Nickel und Kobalt können nach W. Gibbs (3) aus concentrirten neutralen Lösungen ihrer Salze durch Oxalsäure und einen grofsen Ueberschufs von starkem Alkohol vollständig ausgefällt werden. Dasselbe gilt für Kupfer-, Cadmium-, Zink-, Mangan- und Magnesiasalze, so wie für salpeters. Quecksilberoxyd und -oxydul. Dieses Verhalten ist indessen ohne praktische Bedeutung, da die Fällung durch Ammoniak- und Alkalisalze überhaupt verhindert wird und das gefällte oxals. Salz wegen seiner feinen Vertheilung kaum ohne Verlust geglüht werden kann. — Kobalt läfst sich leicht und vollständig ausfällen, wenn man die mit kohlens. Natron neutralisirte und mit essigs. Natron vermischte Lösung mit einem Ueberschufs von unterchlorigs. Natron zum Sieden erhitzt.

Zur Nachweisung kleiner Mengen von Kobalt neben viel Nickel übersättigt Cl. Winkler (4) die verdünnte, von allen anderen Oxyden befreite Lösung mit Ammoniak und versetzt die klare blaue Flüssigkeit mit 1 oder 2 Tropfen einer verdünnten Lösung von übermangans. Kali. Bei

(1) Chem. News XVI, 67, 94, 168. — (2) Laborator. I, 39; Zeitschr. Chem. 1867, 412; Zeitschr. anal. Chem. VI, 445; Bull. soc. chim. [2] VIII, 339. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 213; Zeitschr. Chem. 1867, 719; J. pr. Chem. CIII, 394; Zeitschr. anal. Chem. VII, 259; Bull. soc. chim. [2] IX, 200. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VI, 20.

Abwesenheit von Kobalt erhält die Lösung einen Stich ins Violette; bei spurweiser Anwesenheit desselben bleibt sie blau (da die Uebermangansäure durch das Kobaltoxydul reducirt wird) und nimmt auf weiteren Zusatz des Reagens eine violette Nuance an. Winkler konnte nach diesem Verfahren (das die absolute Abwesenheit aller anderen reducirenden Substanzen, auch des Eisens voraussetzt) noch 1 Th. Kobalt neben 5000 Th. Nickel nachweisen. — Derselbe empfiehlt ferner, das bei quantitativen Bestimmungen durch Reduction mittelst Wasserstoff erhaltene metallische Kobalt und Nickel, welche niemals rein sind, wenn sie von einem mit kieselsäurehaltigem Alkali gefällten Oxyd stammen, zur Controle in der S. 289 angegebenen Weise mit Goldchlorid zu behandeln, das gefällte äquivalente Gold zuerst mit Salpetersäure und hierauf mit Kalilauge zu erwärmen und nach dem Auswaschen und Glühen dessen Gewicht zu bestimmen.

Vermischt man, nach W. Skey (1), die Lösung eines Kobaltsalzes in Weinsäure oder Citronsäure mit überschüssigem Ammoniak und dann mit Ferridcyankalium, so entsteht eine auch bei sehr grofser Verdünnung noch wahrnehmbare rothe Färbung.

Kupfer.

Lecoq de Boisbaudran (2) empfiehlt, das Kupfer Behufs seiner quantitativen Bestimmung und Trennung von Kobalt, Nickel, Zink, Magnesia u. s. w. durch den electrischen Strom auszufällen (3). Die schwach angesäuerte (völlig chlorfreie) Lösung der schwefels. Salze wird in einem Platintiegel mit dem in ein Platinblech endigenden positiven Pol, der Tiegel selbst mit dem negativen Pol von 2 Bunsen'schen Elementen in Verbindung gesetzt, wo sich das Kupfer nach einigen Stunden als leicht auszuwaschende Schicht abscheidet. Zur Trennung des Kupfers

(1) Chem. News XV, 111; Zeitschr. anal. Chem. VI, 227; Zeitschr. Chem. 1867, 350. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 468; Zeitschr. Chem. 1867, 622; Zeitschr. anal. Chem. VII, 253; Chem. Centr. 1867, 782. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1865, 685.

Kupfer.

vom Eisen ist dieses Verfahren weniger geeignet, weil Eisenoxydsalze bei Gegenwart von Schwefelsäure das Kupfer stark angreifen. — C. Ullgren (1) bedient sich zur galvanischen Ausfällung des Kupfers einer etwa 4 Zoll langen und $^1/_2$ Zoll weiten Glasröhre, die an einem Ende mit Blase dicht verbunden und am anderen mit einem Kork lose verschlossen ist, durch welchen ein Zinkstreifen auf- und abgeschoben werden kann. Das zu $^5/_6$ mit Kochsalzlösung gefüllte Rohr taucht mit dem mit Blase verschlossenen Ende ein wenig in die mit Schwefelsäure angesäuerte Kupferlösung und der in die Kochsalzlösung etwas eintauchende Zinkstreif steht mit einem Platinblech in Verbindung, auf welches die Platinschale mit der Kupferlösung gestellt wird. Bei 0,1 bis 0,15 Grm. Kupfer ist die Zersetzung in 4 bis 5 Stunden beendet.

W. Gibbs (2) gründet auf die von A. Wurtz beobachtete Zersetzung des durch unterphosphorige Säure gefällten Kupferwasserstoffs in Wasserstoff und metallisches Kupfer eine quantitative Bestimmung dieses Metalls. Die nicht zu verdünnte etwas freie Schwefelsäure und das Kupfer nur als schwefels. Salz enthaltende Lösung wird mit einem unterphosphorigs. Salz (am Besten unterphosphorigs. Magnesia) im Ueberschufs versetzt, allmälig bis zur völligen Abscheidung des Kupfers auf 80 bis 90° erwärmt und letzteres nach dem Auswaschen und Trocknen im Wasserstoffstrom geglüht. Bei Anwesenheit von Salpetersäure ist die Fällung unvollständig; Salzsäure und Chlormetalle verhindern die Fällung durch Bildung von Kupferchlorür; Mangan, Nickel und Zink sind ohne störenden Einflufs; Antimon und Arsen müssen vorher entfernt werden. — Kupfererze werden zur Prüfung nach

(1) Aus Ofvers. af akad. förhandl. 1866 (Nr. 9), 217, in J. pr. Chem. CII, 477; Zeitschr. anal. Chem. VII, 255 und ausführlicher VII, 442. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 210; Zeitschr. Chem. 1867, 718; J. pr. Chem. CIII, 393; Zeitschr. anal. Chem. VII, 256; Chem. News XVII, 160; Bull. soc. chim. [2] IX, 200.

diesem Verfahren im feingepulverten Zustande geröstet, mit 4 Th. eines Gemenges von gleichen Mol. zweifach-schwefels. Kali und Salpeter schwach geglüht und dann mit so viel concentrirter Schwefelsäure erwärmt, dafs alles Kali in saures Salz umgewandelt wird. — Auch durch kohlens. Kali oder -Natron läfst sich nach Gibbs das Kupfer in verdünnter (im Liter nicht mehr als 1 Grm. Metall enthaltender) Lösung bei halbstündigem Sieden und unter Vermeidung eines grofsen Ueberschusses des kohlens. Alkali's vollständig ausfällen; das gleiche gilt für das Nickel, aber nicht für das Kobalt.

C. Aubel (1) empfiehlt zur Bestimmung des Kupferoxyduls im Rothkupfererz, Gaarkupfer u. s. w. die Probe als feines Pulver mit verdünnter Schwefelsäure und schwefels. Silber in Berührung zu bringen. Es scheidet sich, entsprechend den Gleichungen : $Cu_2O + SO_3, HO = Cu + CuO, SO_3 + HO$ und $Cu + AgO, SO_3 = Ag + CuO, SO_3$, auf je 1 Aeq. Kupferoxydul 1 Aeq. Silber aus, welches letztere nach dem Auswaschen zu wägen ist.

G. Bischof j. (2) hat eine Vorrichtung zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers angegeben.

de Lafollye (3) beschreibt, ähnlich wie früher Flajolot (4), das volumetrische Verfahren zur Bestimmung des Kupfers mittelst Cyankalium in ammoniakalischer Lösung als neu.

Molybdän. C. D. Braun (5) hat weitere Mittheilung über die Nachweisung des Molybdäns gemacht. Die dunkelrothe

(1) Aus dem Berggeist 1867, Nr. 64 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 377; Zeitschr. anal. Chem. VI, 456. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 433; Zeitschr. anal. Chem. VI, 459. — (3) Compt. rend. LXIV, 83; Zeitschr. anal. Chem. VI, 227; Chem. News XV, 217. — (4) Jahresber. f. 1862, 606; vgl. auch Jahresber. f. 1866, 810. Nach einer Angabe in Chem. News XV, 217 ist ganz dieselbe Methode zur Bestimmung des Kupfers schon im Jahre 1851 von Henry Parkes (im Mining Journal) beschrieben worden. — (5) Zeitschr. anal. Chem. VI, 86; Chem. Centr. 1867, 401.

Molybdän.

Färbung, welche eine ammoniakalische Lösung von Molybdänsäure durch kurzes Kochen mit nicht sehr überschüssigem gelbem Schwefelammonium annimmt und die in verdünnteren Lösungen rothgelb erscheint und nach längerer Zeit unter Abscheidung lachsfarbiger Flocken in Ziegelroth übergeht, ist bei einem Gehalt von 0,8 Milligrm. Molybdänsäure im Liter Lösung noch schwach wahrnehmbar. Die concentrirtere (2,5 bis 4 Grm. Molybdänsäure im Liter enthaltende) Lösung des Ammoniumsulfomolybdats (1) absorbirt in einer 1 Centim. dicken Schicht den brechbareren Theil des Spectrums bis zum Gelb vollständig; verdünntere Lösungen (0,040 bis 0,045 Grm. Molybdänsäure in 1000 CC. enthaltend) absorbiren Blau und Grün etwas über die Linien b und F oder von 85 bis 110 der Scala (wenn die Fraunhofer'sche Linie F mit 90 der Scala zusammenfällt; eine zweite Linie ist nicht angegeben); bei gröfserer Verdünnung ist das Absorptionsband verwaschen. — Setzt man der rothgelben Lösung Schwefelcyankalium und Aether (welche keine Veränderung bewirken) und hierauf eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorür zu und schüttelt, so nimmt der Aether Schwefelcyanmolybdän auf und färbt sich zuerst orangeroth, der Luft ausgesetzt aber carminroth. Die braune, durch Zusatz von salzs. Zinnchlorürlösung zu molybdäns. Ammoniak entstehende Flüssigkeit zeigt gegen Schwefelcyankalium und Aether dasselbe Verhalten (2), welches auf der Bildung von Molybdänsesquichlorür und -sulfocyanür und Oxydation des letzteren zu carminrothem Sulfocyanid beruht, entsprechend den Gleichungen $Mo_2Cl_3 + 3KCyS = 3KCl + Mo_2Cy_3S_3$; — $4Mo_2Cy_3S_3 + 4HCl + \Theta_2 = 6MoCy_2S_4 + 2MoCl_2 + 2H_2\Theta$. Braun hat mittelst dieser Reactionen einen spurweisen Molybdängehalt im vanadinhaltigen Bohnerz von Haverloh aufgefunden. Bei Anwendung von 10 Grm. desselben gab die Mutter-

(1) Wahrscheinlich des von Bodenstab (Jahresber. f. 1859, 163) beschriebenen Salzes $(NH_4)_2S, (Mo\Theta_2)S$. — (2) Jahresber. f. 1863, 679.

lauge des vanadins. Ammoniaks bei der angegebenen Behandlung eine dunkelrothe Färbung des Aethers und das aus 30 Grm. erhaltene Sulfomolybdat noch ein schwaches Absorptionsband.

Platin. Zur analytischen Scheidung des Platins von anderen Platinmetallen wendet W: v. Schneider (1) das folgende, auf dem S. 314 ff. erwähnten Verhalten derselben beruhende Verfahren an. Das unreine Platin wird in Königswasser gelöst und der noch palladium- und rhodiumhaltige Rückstand von Iridium abfiltrirt. Die Lösung kocht man mit Natronlauge und Alkohol in der angegebenen Weise, löst den Niederschlag wieder in Salzsäure, fällt das Platin mittelst Chlorkalium, wascht den Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium aus und reducirt ihn nach dem Trocknen noch unter der Glühhitze mit Wasserstoff, worauf das ausgewaschene und getrocknete Platin gewogen wird. Die Flüssigkeit, woraus das Platin gefällt worden ist, wird mit Salzsäure angesäuert und mit chemisch reinem Zink versetzt, wodurch alle noch gelösten Platinmetalle als schweres Metallpulver gefällt werden, das man mit dem bei der Auflösung gebliebenen Rückstand vereinigt; der Eisengehalt wird in der mit Zink behandelten Lösung volumetrisch bestimmt. Dem Rückstand wird durch Behandlung mit Salpetersäure Kupfer und Palladium entzogen, welche man am genauesten durch Schütteln der Lösung mit etwas Quecksilber in einem verschliefsbaren Glasgefäfse trennt, wodurch nur das Palladium gefällt wird; hierauf behandelt man denselben nochmals mit Königswasser und weiter in der angegebenen Weise, um den Rest des Platins zu erhalten. Die auf S. 316 unter I und II gegebenen Analysen sind nach diesem Verfahren ausgeführt.

---

(1) In der S. 314 angeführten Abhandlung; ferner Zeitschr. anal. Chem. VII, 262.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen. Organische Analyse.

A. Mitscherlich (1) hat die organische Elementaranalyse durch zwei Methoden bereichert, welche neben der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auch die directe Bestimmung des Sauerstoffs, Chlors, Broms, Jods, Schwefels und Stickstoffs möglich machen und zugleich die bis jetzt üblichen Verfahrungsweisen, von welchen sie auch im Princip wesentlich abweichen, an Genauigkeit der Resultate übertreffen. Wir müssen darauf verzichten, die Apparate, welche Mitscherlich zur Ausführung der Analysen anwendet und den Gang der Operationen in den Einzelnheiten zu beschreiben, da zu deren Verständnifs Abbildungen, wie sie Mitscherlich in Seiner ausführlichen Abhandlung gegeben hat, unerläfslich sind. Wir beschränken uns daher auf Folgendes.

I. Methode zur directen Bestimmung des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Sie beruht darauf, dafs organische Substanzen durch Chlor bei Gegenwart von genügend Kohlenstoff in der Rothglühhitze unter Bildung von Chlorwasserstoff, welcher allen Wasserstoff, und von Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche allen Sauerstoff enthalten, zersetzt werden. Zur Ausführung der Verbrennung wird ein mit Hahn versehener Apparat zur continuirlichen Chlorentwickelung durch eine Chlorcalciumröhre mit dem Verbrennungsrohr, einer Porcellanröhre von 600 MM. Länge und 9 MM. innerem Durchmesser, verbunden, welche für die Analyse gasförmiger Substanzen vollständig, für die von festen und flüssigen Substanzen zum gröfsten Theil mit vorher stark geglühter Holzkohle gefüllt wird. Die zu analysirende Substanz wird in Glasröhren von eigenthümlicher, und je nachdem die Substanz nur bei hohen Temperaturen, oder unterhalb 150° flüchtig oder zersetzbar oder gasförmig ist, verschiedener Einrichtung an die Chlorcalciumröhre angelegt und in die Verbrennungsröhre einge-

(1) Pogg. Ann. CXXX, 536; Zeitschr. anal. Chem. VI, 136; im Auszug Zeitschr. Chem. III, 496; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 551.

Organische Analyse.

schoben. An die letztere schliefsen sich die folgenden Apparate an : 1) eine Glaskugel zur Verdichtung condensirbarer Stoffe; 2) ein etwas modificirter Mitscherlich'scher Kaliapparat, der mit einer heifs gesättigten Lösung von salpeters. Blei gefüllt und zur Absorption der Salzsäure bestimmt ist (Chlor wird von dieser Lösung nur spurweise aufgenommen); 3) zur Absorption des Chlors und einiger Zersetzungsproducte eine Woulf'sche Flasche und ein Kugelapparat, welche beide mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür in 2 Th. Wasser uud 1 Th. Alkohol, oder auch mit Eisenstücken und einer aus 1 Th. Salzsäure, 1 Th. Alkohol und 2 Th. einer concentrirten Eisenvitriollösung bestehenden Mischung gefüllt sind. An diese schliefsen sich 4) zur Absorption der Kohlensäure ein gewöhnlicher Mitscherlich'scher Kugelapparat mit Kalilösung und 5) zur Absorption des Kohlenoxyds drei mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure gefüllte Kugelapparate. Der letzte derselben ist durch eine Caoutchoucröhre mit Glashahn mit einer mit Wasser gefüllten Pipette verbunden, um den Druck im Apparat beliebig reguliren zu können. Alle Röhren sind, wo diefs erforderlich ist, nicht mit Korkstopfen, sondern mit Caoutchoucpfropfen oder Segmenten von Caoutchoucringen eingesetzt; an der Verbrennungsröhre werden diese durch einen Ueberzug von Gypsbrei befestigt. — Vor Beginn der Verbrennung wird die Röhre mit der Substanz eingeschaltet, die Verbrennungsröhre nur mit dem Kugelrohr und einem beliebigen Apparat zur Absorption von Chlor verbunden und nun unter Erhitzen des mit Kohle gefüllten Theils der Verbrennungsröhre so lange Chlor durchgeleitet, bis sich dieses nahezu rein erweist (1). Ein etwaiger Anflug von Wasser in der Kugelvorlage wird nun beseitigt, die gewogenen

(1) Bei Anwendung von gewöhnlichem Braunstein wird immer zugleich eine Spur eines fremden Gases, wahrscheinlich Stickstoff, entwickelt, das aber auf die Bestimmungen ohne Einflufs ist.

Absorptionsapparate mit einander verbunden, mit Stickstoff gefüllt und an die Kugelvorlage angelegt. Nach Beendigung der Verbrennung, bei welcher je nach der Natur der Substanz noch besondere Vorrichtungen und Vorsichtsmafsregeln nothwendig sind, werden die Absorptionsapparate abgenommen, zuerst mit Stickstoff gefüllt und dann, nach Eintritt von Luft, gewogen. Bei sehr kohlenstoffreichen Stickstoffverbindungen (Chinin, Cinchonin) ersetzt Mitscherlich die Kalilauge, in welcher sich noch ein fremder Körper verdichtet, durch eine mit kalt gefälltem Thonerdehydrat gemischte Lösung von essigs. Blei. — Diese Methode ist in gleicher Weise auch auf alle diejenigen unorganischen Körper anwendbar, welche mit Kohle gemischt in der Glühhitze leicht und vollständig durch Chlor zersetzt werden, ohne dabei flüchtige Chlorverbindungen (wie die Schwefel- oder Selenmetalle) zu liefern.

II. Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Stickstoff. Das Princip derselben besteht darin, die zu untersuchende Substanz im Wasserstoffstrom zu verflüchtigen, den Gasstrom in reinem Sauerstoff zu verbrennen und die Verbrennungsproducte in gewogenen Apparaten zu sammeln, den Stickstoff aber dem Volum nach zu bestimmen. Die für die Verbrennung anzuwendende Röhre ist mit mehreren Biegungen und seitlich mit einem angelötheten Rohr zur Zuleitung von Sauerstoff versehen. Die Röhre, welche die zu analysirende Substanz enthält, wird mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung gesetzt, mit Wasserstoff gefüllt, das Gas entzündet und die Röhre nun in die Verbrennungsröhre eingeschoben, Sauerstoff zugeleitet und die Substanz zuerst gelinde, zuletzt aber sehr stark erhitzt. Bleibt hierbei ein Rückstand von Kohle, so wird derselbe für sich gewogen. Von den je nach der Natur der Substanz entstehenden Producten wird das Wasser durch eine in einer Biegung der Verbrennungsröhre enthaltene Schicht concentrirter Schwefelsäure zurückgehalten, so dafs nur trockene Dämpfe und

Organische Analyse.

Gase entweichen, die Kohlensäure durch Kalilauge, die schweflige Säure (1) durch eine Lösung von zweifach-chroms. Kali, Chlorwasserstoff, Brom und Jod durch eine Schicht gefällten Quecksilberoxyds und eine Lösung von salpeters. Bleioxyd absorbirt. Die Schwefelsäure wird schliefslich zur Austreibung der von derselben aufgenommenen flüchtigen Körper erhitzt, indem man zugleich den Wasserstoffstrom unterbricht und einen anhaltenden Strom von Sauerstoff durchleitet. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Stickstoffs wird der ganze Apparat mit reinem Sauerstoff gefüllt und bei Beginn der Verbrennung eine Phosphor enthaltende, bis dahin verschlossene Röhre angelegt, welche ihrerseits mit einer graduirten, mit Wasser gefüllten Glocke verbunden ist. In schwefelhaltigen Verbindungen läfst sich der Wasserstoff nicht nach dem unter I. gegebenen Verfahren bestimmen. Man verflüchtigt solche Substanzen in einem Strom von trockenem Kohlenoxyd, verbrennt die Dämpfe in trockenem Sauerstoff und sammelt das gebildete Wasser in einem mit Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure gefüllten Apparat. — Mitscherlich theilt eine Reihe von Analysen mit, welche nach diesen beiden Methoden ausgeführt wurden und welche zeigen, dafs selbst bei Anwendung geringer Mengen von Substanz der Fehler in der Bestimmung des Sauerstoffs weniger als 0,25 pC., in der des Wasserstoffs unter 0,09 pC. und in der des Kohlenstoffs nur etwa 0,06 pC. beträgt.

R. Otto und O. v. Gruber (2) glühen die organische Substanz zur Bestimmung des Schwefelgehalts mit chroms.

(1) Um die kleine Menge von Schwefelsäure, welche bei der Verbrennung von Schwefel neben der schwefligen Säure entsteht, zu binden, ist in dem Verbrennungsrohr in einer Biegung eine Mischung von Chlorcalcium und schwefligs. Kalk eingeschaltet, welche keine schweflige Säure zurückhält, aber die der Schwefelsäure entsprechende Menge von schwefliger Säure ausgiebt. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXLV, 25; Zeitschr. Chem. 1867, 604; J. pr. Chem. CIV, 58; Chem. Centr. 1868, 679; Zeitschr. anal. Chem. VII, 117; Bull. soc. chim. [2] IX, 53.

Organische Analyse.

Kupfer in einem weiten Verbrennungsrohr. Das aus schwefelsäurefreiem zweifach-chroms. Kali durch Fällung mit salpeters. Kupfer erhaltene und durch Decantiren und zweimaliges Auswaschen mit Wasser von dem meisten salpeters. Salz befreite chroms. Kupfer wird bei 100° getrocknet, mit der Substanz gemischt und bei der langsam auszuführenden Verbrennung das vordere Ende der Röhre nur so stark erhitzt, dafs sich kein Wasser ansammeln kann, da bei starkem Glühen das schwefelsaure Kupfer Säure abgiebt. Der Röhreninhalt wird nach der Verbrennung mit Salzsäure übergossen und ohne das Ungelöstbleibende vorher abzufiltriren, zur Reduction der Chromsäure längere Zeit mit Alkohol erwärmt. Das rein grüne Filtrat wird dann heifs mit Chlorbaryum gefällt.

Um bei der organischen Analyse gleichzeitig mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch den Stickstoff zu bestimmen, modificirt Schlösing (1) das übliche Verfahren, indem Er zur Verdrängung der Gase statt der Kohlensäure Sauerstoff anwendet und den gesammelten Sauerstoff und Stickstoff in einem besonderen Apparate trennt. Der letztere besteht aus zwei etwa 250 CC. fassenden Flaschen A und B, welche seitlich am Boden tubulirt und an diesen Tubulaturen mittelst eines etwa 0,5 Met. langen Kautschukschlauches verbunden sind. Die Flasche A, deren Oeffnung mit einem Glashahn geschlossen ist, wird vollständig mit siebartig durchlöcherten, in Röhrenform zusammengebogenen Kupferblechen gefüllt; in die Oeffnung der Flasche B wird eine etwas Wasser enthaltende Kugelröhre eingesetzt. Beide Flaschen werden zu $^2/_3$ mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium, der $^1/_4$ ihres Volums Ammoniak zugesetzt ist, gefüllt. Um mittelst dieses Apparates aus einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff den letzteren zu isoliren, giebt man der Flasche B eine erhöhte Stellung,

(1) Compt. rend. LXV, 957; Zeitschr. Chem. 1868, 87; Zeitschr. anal. Chem. VII, 269.

Organische Analyse.

so dafs sich die Flasche A, deren Hahn geöffnet ist, füllt, schliefst nun den Hahn, verbindet denselben mittelst einer mit Wasser gefüllten Caoutchoucröhre mit einem gleichfalls mit Wasser gefüllten Capillarrohr, das in Form der Doyère'-schen Pipette gebogen ist und dessen längerer Schenkel in die Glocke eingeführt wird, welche das Gasgemenge über Wasser enthält. Man erhöht nun die Flasche A und öffnet den Hahn, wodurch der Inhalt nach B fliefst und das Gas nach A gesogen wird; im Augenblick, wo das Wasser am Hahn erscheint, wird dieser geschlossen. Der Sauerstoff wird vom Kupfer rasch absorbirt, wonach man den Stickstoff zur Messung wieder in die Glocke strömen läfst. — Die Verbrennung organischer Substanzen geschieht in folgender Weise. Ein Retörtchen mit etwa 35 Grm. vorher geschmolzenem chlors. Kali wird mittelst eines Korkes mit dem hinteren Ende der Verbrennungsröhre verbunden und zunächst diesem Ende in die Röhre ein Schiffchen mit einer gewogenen Menge von reinem scharf getrockneten kohlens. Bleioxyd (etwa 0,5 Grm.) eingeschoben. Die Füllung mit der Substanz, Kupferoxyd und einer Schichte metallischen Kupfers geschieht wie gewöhnlich. Das vordere Ende des Verbrennungsrohres wird ausgezogen (1) und mittelst eines Caoutchoucrohrs mit dem Apparat für die Verdichtung des Wassers verbunden. Zwischen dem Kalirohr und der Flasche A wird eine kleine U-röhre mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein eingeschaltet, um das Zurücktreten von Ammoniakdämpfen zu verhindern. Vor dem Beginn läfst man zur Entfernung der Luft langsam etwa $^1/_2$ Liter Sauerstoff durch den Apparat strömen, verbindet denselben dann mit den beiden Flaschen, von welchen A bereits ein gemessenes Volum Stickstoff (etwa 50 CC.) enthält, um das Zurücksteigen der Lösung in den

(1) Um das Ansammeln von Wasser an dieser Stelle zu hindern, soll dieselbe mit einer Hülle von Messingblech umgeben und diese zuletzt durch Einleiten von Wasserdampf erhitzt werden.

Kaliapparat zu hindern, öffnet den Hahn von A, nachdem B etwas erhöht gestellt wurde und erhitzt nun zunächst das metallische Kupfer und das kohlens. Blei, indem man den Sauerstoffstrom auf ein Minimum reducirt (die Kohlensäureentwickelung hat den Zweck, die Absorption des Sauerstoffs durch das Kupfer zu verringern). Man leitet die Verbrennung wie gewöhnlich, unterbricht nach der Beendigung derselben das Erhitzen des Kupfers und verdrängt nun den gasigen Röhreninhalt durch einen anhaltenden Sauerstoffstrom. Die dem kohlens. Blei entsprechende Kohlensäure wird von der gefundenen Menge subtrahirt. — Die von Schlösing nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate sind von mäfsiger Genauigkeit.

Ch. Mène (1) bedient sich zur Bestimmung des Stickstoffs in solchen Substanzen, von welchen, wie von Dungstoffen, wenigstens 25 bis 30 Grm. angewendet werden können, irdener, mit Stücken von Kalihydrat gefüllter und mit einer Sicherheitsröhre versehener Retorten. Die Substanz wird mit starker Natronlauge befeuchtet, in kleinen Kugeln in die Retorte eingetragen und die letztere dann (und zwar der obere Theil zuerst) zum schwachen Glühen erhitzt. Das in Salzsäure aufgefangene Ammoniak mufs als Platinsalmiak gewogen werden, da die empyreumatischen Producte die volumetrische Bestimmung verhindern.

Cyanverbindungen.

Zur Erkennung von Cyan neben Chlor fällt F. S. Barff (2) die Lösung mit salpeters. Silber aus und digerirt den Niederschlag mit Kalilauge. Die abfiltrirte und verdünnte Lösung giebt dann beim Uebersättigen mit Salpetersäure einen Niederschlag, wenn ein Cyanmetall vorhanden war.

(1) Compt. rend. LXIV, 42; Zeitschr. Chem. 1867, 158; J. pr. Chem. CI, 442; Zeitschr. anal. Chem. VI, 461; Dingl. pol. J. CLXXXV, 398. — (2) Laborat. I, 345; Zeitschr. Chem. 1867, 734; Bull. soc. chim. [2] IX, 312.

W. F. Gintl (1) empfiehlt, zur volumetrischen Bestimmung des Ferrocyankaliums mittelst übermangans. Kali nach dem Verfahren von de Haen (2), die Lösung statt mit Salzsäure mit Schwefelsäure anzusäuern, weil in diesem Fall durch Ausbleiben der milchigen Trübung die Endreaction sicherer erkannt werden kann. Noch schärfer läfst sich die Vollendung der Reaction erkennen, wenn man der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung eine Spur eines löslichen Eisenoxydsalzes zufügt. Die dadurch bedingte blaue oder blaugrüne Farbe geht erst mit dem Verschwinden der letzten Spur der Ferrocyanverbindung in eine gelbe oder röthliche über. Ferridcyanverbindungen lassen sich auf diesem Wege volumetrisch bestimmen, wenn man dieselben vorher in neutraler oder alkalischer Lösung mittelst Natriumamalgam in Ferrocyanverbindungen überführt. — Das Ferrocyankalium eignet sich nach Gintl sehr gut zur Herstellung von normalen Lösungen des übermangans. Kali's.

Essigsäure. G. Merz (3) sucht bei der volumetrischen Bestimmung der Essigsäure dem Uebelstand, dafs bei der Neutralisation das essigs. Natron der Lackmustinctur eine violette Farbe ertheilt, eine Blaufärbung also erst durch einen gröfseren Zusatz des Alkali's zu erreichen ist, durch Anwendung von Curcumatinctur als Indicator abzuhelfen. Eine Lösung von neutralem essigs. Natron färbt Curcumatinctur hellgelb; bei Zusatz eines Tropfens Natronlauge wird die Flüssigkeit braun und durch Essigsäure wieder gelb, auch wenn sehr viel essigs. Natron zugegen ist.

(1) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 841; Zeitschr. Chem. 1867, 572; Zeitschr. anal. Chem. VI, 446; J. pr. Chem. CI, 361; Chem. Centr. 1867, 1013; Bull. soc. chim. [2] IX, 202; J. pharm. [4] VIII, 120. — (2) Jahresber. f. 1854, 741. — (3) J. pr. Chem. CI, 301; Zeitschr. Chem. 1868, 94; Zeitschr. anal. Chem. VII, 275; Chem. Centr. 1868, 463; Bull. soc. chim. [2] VIII, 264.

Gerbsäure.

C. O. Čech (1) kommt bei der kritischen Prüfung der zur technischen Bestimmung der Gerbsäure vorgeschlagenen Methoden (2) zu dem Resultat, daſs die Methode von Hammer (3) die genausten Resultate liefert, die von Löwenthal (4) am schnellsten ausführbar ist, aber den Gehalt zu hoch ergiebt, weil auch die Gallussäure oxydirt wird, und daſs ferner die Methode von Fleck (5), in der von E. Wolff gegebenen Modification und die von Risler Beunat (6) ebenfalls constante aber etwas zu niedrige Resultate liefern. Die übrigen fand Čech nicht empfehlenswerth (die von Wagner wurde nicht geprüft). — Auch J. Watts (7) gab eine solche kritische Zusammenstellung.

Ph. Büchner (8) hat bei der Bestimmung des Gerbsäuregehaltes in einer gröſseren Zahl von Eichenrinden die Methoden von Löwenthal, Löwe (9) und Wagner (10) einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Er stellte fest, daſs die in der Eichenrinde neben Gerbsäure vorkommende

(1) Aus dessen Habilitationsschrift : Studien über quantitative Bestimmungsmethoden der Gerbsäure, Heidelberg 1867 im Auszug in Zeitschr. anal. Chem. VII, 130. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 734; f. 1866, 821. — (3) Jahresber. f. 1860, 679. — (4) Jahresber. f. 1860, 680. — (5) Gerberzeitung 1860, Nr. 2 und 4; Zeitschr. anal. Chem. I, 103; VI, 234. Fleck fällt den gerbsäurehaltigen Auszug durch überschüssiges essigs. Kupferoxyd, und bestimmt den Ueberschuſs des Kupfers volumetrisch mit Cyankalium. Zur Trennung des galluss. Kupferoxyds, welches ebenfalls unlöslich ist, empfiehlt Derselbe den Niederschlag mit anderthalb kohlens. Natron auszukochen, wodurch das galluss. Salz in Lösung gehe. Wolff (Zeitschr. anal. Chem. I, 103; V, 234) fällt den siedenden Auszug mit neutralem essigs. Kupferoxyd, wascht den Niederschlag heiſs aus und bestimmt den Kupfergehalt durch Glühen und Oxydiren. Nach Seinen Bestimmungen verhält sich die Menge des Kupferoxyds im Niederschlag zur Gerbsäure wie 1 : 1,304. Durch kohlens. Ammoniak wird nach Wolff auch das gerbs. Kupferoxyd zersetzt. — (6) Jahresber. f. 1863, 714. — (7) Pharm. J. Trans. [2] VIII, 515. — (8) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 250, 330; im Auszug Zeitschr. anal. Chem. VII, 139. — (9) Jahresber. f. 1865, 743. — (10) Jahresber. f. 1866, 819.

Gerbsäure. Pectinsäure, auf welche Löwe (1) zuerst aufmerksam machte, und welche in der von Demselben angegebenen Weise, frei von Gerbsäure aber nur durch Fällen des Auszugs mit Alkohol, Pressen des mit Alkohol gewaschenen Niederschlages, Wiederauflösen in Wasser und wiederholte gleiche Behandlung abgeschieden werden kann, aus ihrer wässerigen Lösung durch viele Metallsalze (Zinnchlorür, essigs. Kupferoxyd, -Bleioxyd und -Eisenoxyd), durch eine Mischung von Leim- und Alaunlösung, durch thierische Haut (wiewohl sie sich mit derselben nicht verbindet) gefällt und auch durch übermangans. Kali oxydirt wird (sie erfordert 0,172 Th. der Menge von übermangans. Kali, welche für ein gleiches Gewicht Galläpfelgerbsäure nothwendig ist). Ihre wässerige Lösung giebt dagegen mit Brechweinstein, mit Leimlösung und mit Alaunlösung für sich, mit einer Mischung von Leim- und Salmiaklösung, sowie mit Cinchoninsalzen keinen Niederschlag. Es folgt hieraus, dafs alle Methoden, nach welchen Gerbsäure in pektinsäurehaltigen Lösungen mittelst der oben genannten Substanzen bestimmt wird, zu hohe Resultate geben müssen. Ein weiterer Fehler, welcher den meisten der bisher angewendeten Methoden gemein ist, liegt in der Annahme, dafs die Galläpfelgerbsäure (welche durch Gährung und durch verdünnte Säuren spaltbar ist und nicht gerbt) mit der Gerbsäure der Eichenrinde und der physiologischen Gerbsäure (2) überhaupt (welche gerbt aber unter den genannten Bedingungen nicht spaltbar ist) identisch sei. Die Methode von Wagner, welche auf dem richtigen Princip beruht, zur Bestimmung der Eichengerbsäure von Eichengerbsäure auszugehen, liefert nach Büchner Resultate, die dem wahren Gehalt am nächsten kommen. Er empfiehlt, mehrere Portionen des Rindenauszugs von je 50 CC. in Kölbchen mit 2, 3, 4 und mehr CC. der

(1) Jahresber. f. 1865, 743. — (2) Zeitschr. anal. Chem. V, 1.

Gerbsäure.

titrirten, mit essigs. Rosanilin versetzten Cinchoninlösung durch sanftes Rotiren zu mischen (nach Schütteln setzt sich der Niederschlag nicht mehr ab) und in Probirröhren zu gießen, wo nach wenigen Minuten die Abscheidung des Niederschlags erfolgt und die Färbung der klaren Flüssigkeit erkennbar ist. Durch Wiederholung des Versuchs mit intermediärem Zusatz kann dann ein genaueres Resultat erhalten werden. Mengen von 0,1 CC. der Cinchoninlösung haben aber keinen merklichen Einfluß, was die Schärfe der Bestimmung beeinträchtigt (1). — Von den zahlreichen vergleichenden Bestimmungen, welche Büchner mittheilt, führen wir zur Beurtheilung der Zuverlässigkeit der Methoden nur einige an. Es betrug der proc. Gerbsäuregehalt verschiedener trockener Rinden, bestimmt nach der Methode von

Rinde vom		Löwenthal	Löwe	Wagner
1.	Stamm	10,15	5,39	4,90
	Zweigen	12,37	8,63	6,13
2.	Stamm	13,04	8,03	7,12
3.	„	11,79	7,36	4,79
4.	„	12,18	9,19	5,73
5.	„	14,55	12,52	4,88
6.	Stamm	11,84	8,27	5,56
	Zweigen	12,78	9,54	5,54
7.	Stamm	11,03	6,27	7,58
8.	„	10,00	5,29	5,39
9.	Unterer Stamm	9,82	6,88	8,58
	Oberer Stamm	14,79	11,18	4,74.

Bezüglich der Schwankungen im Gerbsäuregehalt der Eichenrinde nach der Art der Bäume, ihrem Alter, der Lage und der Bodenbeschaffenheit verweisen wir auf die Abhandlung. Im Allgemeinen enthält die Rinde des oberen

(1) Rosanilinsalze sind nach Büchner wegen der größeren Leichtigkeit des gerbs. Rosanilins (von welchem 100 Th. Wasser bei 14° 0,0276 Th. aufnehmen) zur Fällung der Gerbsäure nicht geeignet. Bei dem Wagner'schen Verfahren wird das gerbs. Rosanilin bei der Fällung des Cinchoninsalzes mit niedergerissen.

Stammes mehr als die des unteren Theils und die der Zweige am meisten.

Organische Basen.

Maury (1) hat Tafeln zur Erkennung der wichtigsten organischen Basen mitgetheilt.

Nach W. Marmé (2) werden die meisten Pflanzenbasen selbst bei starker Verdünnung aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Jodcadmiumkalium gefällt. Die weifsen, anfangs flockigen Niederschläge werden zum Theil bald krystallinisch und lösen sich leicht in Alkohol und in einem Ueberschufs des Fällungsmittels, wenig in Wasser, nicht in Aether. Sie zersetzen sich zum Theil beim längeren Stehen, ähnlich wie die entsprechenden Jodquecksilber- und Jodwismuthverbindungen, und geben, nach dem Uebersättigen mit einem Alkali, die Base an ein geeignetes Lösungsmittel (z. B. Benzol) ab. — Morphin wird aus concentrirterer Lösung gallertartig, aus verdünnter in federigen Krystallen, Chinin sowie Strychnin bei 10000facher Verdünnung flockig und vollständig gefällt. — Das durch Eintragen von Jodcadmium in eine concentrirte siedende Lösung von Jodkalium bis zur Sättigung und Zusatz des gleichen Vol. kalt gesättigter Jodkaliumlösung bereitete Reagens ist nur in verdünnter Lösung nicht haltbar.

Die gelben Niederschläge, welche in Phosphormolybdänsäure durch organische Basen entstehen, verhalten sich nach einer Mittheilung von M. Seligsohn (3) gegen essigs. Alkalien analog wie die früher (4) beschriebene Ammoniakverbindung, $2(3NH_4O, PO_5) + 15(HO, 4MoO_3)$,

(1) Aus l'Union pharmaceut. 1866, Nr. 8 in N. Jahrb. Pharm. XXVI, 222; Zeitschr. anal. Chem. VI, 234. — Eine Uebersicht des Verhaltens einiger flüchtigen Basen gegen Reagentien findet sich in Zeitschr. anal. Chem. VI, 125. — (2) N. Rep. Pharm. XVI, 306; Zeitschr. anal. Chem. VI, 123; Zeitschr. Chem. 1867, 572; Bull. soc. chim. [2] IX, 203. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 394; Bull. soc. chim. [2] VIII, 320. — (4) Jahresber. f. 1856, 375.

d. h. sie setzen sich beim Erwärmen mit essigs. Kali oder essigs. Natron unter Ausscheidung der organischen Base und Freiwerden von Essigsäure um. Ausgewaschenes phosphormolybdäns. Caffeïn löst sich in der Wärme leicht in überschüssigem essigs. Natron und aus der verdampften Lösung setzt sich beim Erkalten reines Caffeïn ab; phosphormolybdäns. Strychnin und phosphormolybdäns. Chinin geben bei gleicher Behandlung Niederschläge von Strychnin und Chinin.

G. Dragendorff (1) bespricht in einer weiteren Mittheilung über Abscheidung und Nachweisung von Alkaloïden (2) bei gerichtlichen Untersuchungen das Verhalten derselben in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung und in der aus dieser durch Uebersättigen mit Ammoniak erhaltenen Flüssigkeit gegen Petroleumäther (den zwischen 35° und 80° siedenden Antheil des Erdöls), Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Aether. In den Petroleumäther gehen beim Schütteln mit demselben über 1) aus der sauren gelinde erwärmten Lösung : Piperin (und das nicht basische Cubebin); 2) nicht aus der sauren, sondern nur aus der alkalischen Flüssigkeit : Narcotin, Thebaïn, Veratrin, Papaverin, Brucin, Strychnin, Emetin, Nicotin, Coniin, Chinin, Chinidin, Cinchonin (die Chinabasen scheiden sich rasch wieder aus) und im Augenblick des Freiwerdens auch Codeïn; 3) weder aus der sauren Lösung noch aus der alkalischen Flüssigkeit : Caffeïn, Physostigmin, Theobromin, Aconitin, Delphinin, Colchicin, Atropin, Hyoscyamin, Solanin, Narceïn, Curarin, Berberin (Digitalin und Colocynthin). Amylalkohol und Chloroform entziehen auch der sauren Lösung mehr oder weniger leicht Narcotin, Piperin, Delphinin, Colchicin, Veratrin, Theobromin, Thebaïn, Papaverin und spurweise Brucin,

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 663; Zeitschr. anal. Chem. VII, 521; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 169. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 821

Aconitin und Berberin. — Auf Dragendorff's weitere Angaben über die Trennung und Erkennung der einzelnen Alkaloïde können wir nur verweisen. — Auch Schachtrupp (1) hat die Nachweisung der giftigen Alkaloïde besprochen und die Vorzüge des Amylalkohols zur Extraction derselben nach dem von Erdmann und v. Uslar (2) beschriebenen Verfahren gegenüber dem von Dragendorff empfohlenen Benzol erörtert.

W. A. Guy (3) empfiehlt zur Sublimation der organischen Basen nach dem Verfahren von Helwig (4), statt des Platinblechs die Anwendung eines dünnen Porcellanscherbens, auf welchem ein mit einem Glasplättchen bedeckter Glasring liegt. Bezüglich des von Guy ausführlich beschriebenen Verhaltens des Morphins bei der Sublimation und der Sublimate gegen Reagentien verweisen wir auf die Abhandlung. — Derselbe (5) hat auch Mittheilung gemacht über die Temperaturen, bei welchen verschiedene organische wie unorganische giftige Substanzen schmelzen und sublimiren.

Morphin. Zur Bestimmung des Morphingehalts im Opium wendet G. Fleury (6) das folgende Verfahren an. 2 Grm. zerschnittenen Opiums werden mit 8 CC. einer Lösung von oxals. Ammoniak (zur Zersetzung des mecons. Kalks) macerirt, nach einigen Stunden zerrieben, auf ein Filtrum gebracht und mit 5 CC. Wasser nachgewaschen. Dem Filtrat setzt man ein gleiches Volum 80procentigen Weingeist, sodann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu, überläfst die Mischung unter öfterem Umschütteln in einem verschlossenen Kolben 24 Stunden sich selbst, bringt nun das Ganze auf ein Filter und wascht den Kolben mit einigen CC. 40procentigen Weingeists nach. Das getrock-

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXII, 1. — (2) Jahresber. f. 1861, 866. — (3) Pharm. J. Trans. [2] VIII, 719; IX, 10, 58, 106, 195; Chem. News XV, 305; Bull. soc. chim. [2] VIII, 131. — (4) Jahresber. f. 1864, 726. — (5) Pharm. J. Trans. [2] VIII, 370. — (6) J. pharm. [4] VI, 99.

Morphin.

nete Filter nebst Inhalt bringt man in den nicht gereinigten Kolben zurück, übergiefst es nach Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Tinctur von St. Marthaholz mit einem genau gemessenen, etwas überschüssigen Volum einer titrirten Oxalsäurelösung (4,42 krystallis. Säure im Liter), wozu 10 bis 15 CC. ausreichen (die saure Flüssigkeit färbt sich gelb), verdünnt mit 100 CC. Wasser und bestimmt nun mit einer verdünnten titrirten Natronlauge den Säureüberschufs. Zweckmäfsig theilt man hierzu die Lösung in zwei Hälften. Jeder CC. der Oxalsäurelösung entspricht 0,02 Grm. Morphin. Fleury giebt an, dafs bei Bestimmungen nach diesem Verfahren unter Anwendung bekannter Mengen von Morphin (etwa 0,1 Grm.) der Verlust nicht über 1 Milligrm. betrug. — A. Guilliermond (1) hat das von Ihm beschriebene Verfahren (2) in folgender Weise modificirt. Man zerreibt 15 Grm. Opium mit 120 CC. 70 procentigem Weingeist bis zur vollständigen Vertheilung, bringt die Mischung in ein Glasgefäfs und schüttelt sie wiederholt, nachdem das Gewicht wenn nöthig auf 125 Grm. ergänzt wurde, filtrirt nach einiger Zeit und bringt 80 CC. des Filtrats (10 Grm. Opium entsprechend) in ein weithalsiges Stöpselglas. Man läfst alsdann mittelst einer ausgezogenen Pipette 2 Grm. Ammoniakflüssigkeit auf den Boden des Gefäfses fliefsen und verstopft das Glas ohne die beiden Schichten zu vermischen. Nach 36 Stunden ist das Morphin in dicken röthlichen Krystallen, das Narcotin in feinen weifsen Nadeln abgeschieden; sie werden durch Abschlämmen getrennt und das Morphin mit kochendem Wasser gewaschen. Stärkerer oder schwächerer Weingeist ist zu der Probe weniger geeignet. Da aber auch in dem 70procentigen Weingeist eine erhebliche Menge Morphin (nach Guilliermond etwa $^1/_8$ des ganzen Gehaltes) gelöst bleibt, so liefert das Verfahren überhaupt keine absolute, sondern

(1) J. pharm. [4] VI, 102. — (2) Jahresber. f. 1849, 607.

Morphin.

unter gleichen Bedingungen nur vergleichbare Resultate. — L. Schachtrupp (1) beschreibt eine Methode, welche sich auf die Löslichkeit des Narcotins und die Unlöslichkeit des Morphins in Benzol und die Leichtlöslichkeit des Morphins in Amylalkohol gründet. Man übergiefst eine gewogene Menge Opium mit einer Lösung von kohlens. Natron, verdampft nach der schnell erfolgenden vollständigen Vertheilung des Opiums die noch alkalische Mischung im Wasserbade, behandelt den staubig trockenen Rückstand einige Male mit heifsem Benzol, bringt das Filtrum, durch welches der Auszug filtrirt wurde, wieder zum Rückstand, verjagt in der Wärme den Rest des Benzols und extrahirt nun mit siedendem Amylalkohol. Aus den vereinigten Auszügen krystallisirt beim Erkalten der gröfste Theil des Morphins. Man giefst den Amylalkohol ab, destillirt denselben zum gröfsten Theil, schüttelt den braun

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXII, 1; Zeitschr. anal. Chemie VII, 284, 509. Auch für die Darstellung des Morphins empfiehlt Schachtrupp die Behandlung des Opiums mit kohlens. Natron und die vorläufige Erschöpfung der getrockneten Masse mit heifsem Benzol. Den wieder getrockneten Rückstand übergiefst Er mit Wasser, setzt concentrirte Essigsäure zu, erwärmt einige Zeit, colirt und behandelt das Ungelöste noch mehrere Male in derselben Weise. Die vereinigten Auszüge werden bis auf das doppelte Gewicht des angewandten Opiums verdampft, mit schwach überschüssigem Ammoniak versetzt und das nach längerer Ruhe abgeschiedene Morphin nochmals in Essigsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Zur schliefslichen Reinigung wird dasselbe in siedendem Amylalkohol aufgelöst, aus welchem es ohne Anwendung von Thierkohle beim Erkalten farblos krystallisirt. — Farbstoffe und extractive organische Substanzen werden überhaupt von Amylalkohol in viel geringerem Grade als von Weingeist aufgenommen. Der rohe (durch öfteres Ausziehen der zerkleinerten Krähenaugen mit schwefelsäurehaltigem Wasser in der Wärme, Fällen des durch Verdampfen concentrirten Auszugs mit Ammoniak und Abwaschen erhaltene und getrocknete) Niederschlag von Strychnin und Brucin liefert ebenfalls, mit heifsem Amylalkohol extrahirt, sogleich rein weifse Krystalle. Ebenso erwies sich auch für die Darstellung des Theeïns die Anwendung von Amylalkohol vortheilhaft, nicht aber für die des Atropins.

gefärbten Rückstand noch heifs mit salzsäurehaltigem Wasser, löst in demselben auch die bereits erhaltenen Krystalle, verdampft die Lösung bis zum doppelten Gewicht des angewendeten Opiums, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Das abgeschiedene, noch etwas gefärbte, sonst aber reine Morphin wird nach 24 Stunden gesammelt, abgewaschen, getrocknet und gewogen. Zwei Proben Smyrnaer Opiums (a , b) ergaben Schachtrupp I nach diesem Verfahren, II nach dem von Merck :

	I.	II. *)	
a)	8,30	8,29	pC. Morphin
b)	7,96	8,01	„

*) etwas narcotinhaltig.

Anilin.

Zur Erkennung von Anilin neben Toluidin vermischt A. Rosenstiehl (1) die ätherische Lösung der zu prüfenden Base mit dem gleichen Vol. Wasser und setzt dann tropfenweise Chlorkalklösung zu. Es entsteht eine braune, vom Toluidin herrührende Trübung, die beim Umschütteln vom Aether aufgenommen wird, während das Anilinblau in der wässerigen Lösung leicht zu erkennen ist.

J. Wolff (2) empfiehlt, die relativen Mengen von Anilin und Toluidin, welche in dem Anilin des Handels enthalten sind, aus dem Siedepunkt der bei der fractionirten Destillation übergehenden und gewogenen Portionen zu berechnen. Vgl. den Bericht über techn. Chemie bei Anilinfarben.

Holzfaser.

R. Warington j. (3) macht darauf aufmerksam, dafs zur Erzielung gleichförmiger Resultate bei der Bestimmung der Holzfaser (dem in verdünnter Schwefelsäure und Alkalien unlöslichen Theil) in einer Pflanzensubstanz die Säure wie das Alkali stets von derselben Concentration anzuwenden seien. Der Gehalt an Holzfaser wird fast stets zu hoch gefunden, wenn der Pflanzensubstanz das Fett nicht vorher durch Aether entzogen wird.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VI, 357; Zeitschr. Chem. 1868, 313; Bull. soc. chim. [2] IX, 410. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 358; Zeitschr. Chem. 1868, 312. — (3) Chem. News XV, 41.

Zucker.

C. Scheibler (1) hat die, theils durch unsichere Angaben über das Rotationsvermögen des Zuckers, theils durch mangelhafte Einrichtung der Polarisationsapparate so wie auch durch die Schwierigkeit der Erkennung der Uebergangsfarbe bedingten Fehlerquellen bei der optischen Zuckerbestimmung und deren Beseitigung besprochen.

H. Landolt hat eine gröfsere Zahl von Rohzuckern und Zuckersyrupen analysirt und die bei dieser Untersuchung gesammelten Erfahrungen und erhaltenen Resultate in einer besonderen Schrift (2) veröffentlicht. Er fand, dafs die bei der optischen Zuckerbestimmung erreichbare Genauigkeit, verschiedene Instrumente (bei Landolt's Versuchen wurde ein Soleil'sches und ein Ventzke'sches Saccharimeter und ein Polaristrobometer von Wild benutzt) und verschiedene Beobachter inbegriffen, durchschnittlich auf 0,7 pC. angenommen werden kann, und wenn bei technischen Untersuchungen auch der verschiedene Wassergehalt der Proben aus demselben Gefäfs berücksichtigt wird, auf 1 pC. Für feste Zucker und concentrirte Lösungen derselben ist die optische Prüfung genauer als die Titrirung mit weins. Kupferoxydkali; für verdünnte Lösungen, so wie für Syrupe, bei welchen die fremden optischactiven Substanzen auf das Rotationsvermögen von bedeutendem Einflufs sind, ist die Titrirung vorzuziehen (3).

(1) Aus der Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1867, 210 in Zeitschr. Chem. 1867, 617; Zeitschr. anal. Chem. VI, 466; Bull. soc. chim. [2] IX, 204. — (2) Bericht über die chemischen Analysen, welche auf Veranlassung des königl. preufsischen Ministeriums für Handel — — — mit Rübenrohzucker ausgeführt worden sind. Berlin 1867; im Auszug Zeitschr. anal. Chem. VII, 1; J. pr. Chem. CIII, 1; Chem. Centr. 1868, 793; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 251. — (3) Die directe Bestimmung des Wassergehalts der Rohzucker durch Austrocknen im Luftbad bei 55 bis 60° liefert nach Landolt genauere Resultate als die indirecte, nach den hierfür gegebenen Tafeln durch Ermittelung des specifischen Gewichts der für die optische Prüfung bereiteten Normallösung mittelst Aräometerspindeln. Die letztere ergab durchschnittlich um 0,4 pC. (des Zuckergewichts) zu niedrige Resultate. Bei Syrupen gelingt das Austrocknen nur schwierig, am besten, indem sie mit viel Quarzsand oder

J. Boussingault (1) hat gelegentlich Seiner Untersuchungen über die Gährung zuckeriger Früchte (vgl. den Bericht über techn. Chemie) gefunden, dafs die Bestimmung des Zuckers aus der Menge von Kohlensäure, welche bei der Gährung und Nachgährung der Lösung entwickelt wird, sehr fehlerhafte Resultate liefert, wenn man der Berechnung die Gay-Lussac'sche Gleichung zu Grunde legt. Aepfelmost mit 1 Grm. Glucose ($\Theta_6H_{12}\Theta_6$) ergab nach Beendigung der langsamen Gährung (2) in zwei Versuchen 297,8 und 294,2 CC. Kohlensäure bei 0° und 760 MM. Druck, während die berechnete Menge 248,6 CC. beträgt. Gleichwohl enthielt die Flüssigkeit noch gährungsfähigen Zucker.

Weingeist.

Recknagel (3) hat die wirklichen spec. Gewichte, welche Weingeist von 30 bis 100 Vol.-pC. bei den Temperaturen zwischen — 39 und + 47° C. zukommen, bestimmt und für die einzelnen (Reaumur'schen) Grade berechnet. Wir können auf die Abhandlung, in welcher auch über einige Versuche zur Vergleichung des Quecksilber- und Weingeistthermometers mit dem Luftthermo-

zerstofsenem Glas gemengt, im luftverdünnten Raume neben Chlorcalcium, zuletzt neben wasserfreier Phosphorsäure auf 100° erhitzt werden. Die Bestimmung aus dem specifischen Gewicht ergab bei Syrupen den Wassergehalt durchschnittlich um 4 pC. zu niedrig. — Durch einen besonderen Versuch — Fällen des Rohzuckers oder des daraus bereiteten Syrups mit Bleiessig, Zersetzung des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Sättigen der sauren Flüssigkeit mit Kali, Filtriren durch Kohle, Verdampfen zur Trockne und Einäschern gewogener Mengen dieses aus oxals., citrons. und weins. Kali bestehenden Salzgemenges — stellte Landolt noch fest, dafs die organischen Salze des Rohzuckers und der Melasse durchschnittlich die Hälfte ihres Gewichts an kohlens. Kali (das den wesentlichsten Bestandtheil der Asche des Rohzuckers bildet) zurücklassen. Für je 1 Theil Asche sind demnach 2 Th. Salze zu berechnen. Vgl. S. 843. — (1) Ann. ch. phys. [4] VIII, 224. — (2) Die Gährung fand ohne Zusatz von Hefe in einer Glocke über Quecksilber statt und dauerte vom 2. November bis zum 16. Mai. — (3) Sitzungsber. der bayerischen Academie der Wissenschaften, mathem.-physikalische Klasse 1866, II, 327; kurze Inhaltsanzeige in Zeitschr. anal. Chem. VI, 269.

meter bei Temperaturen unter 0° berichtet ist, nur hinweisen.

Zucker und Alkohol in Liqueuren.

J. J. Pohl (1) empfiehlt zur raschen (annähernden) Bestimmung des Rohrzucker- und Alkoholgehalts in Liqueuren, das spec. Gew. (D_e) desselben bei 15° oder einer naheliegenden Temperatur, den Zuckergehalt mittelst des Polarisationsapparates zu ermitteln und in die entsprechende Dichte D_z für die Temperatur 15° umzusetzen (2). Aus der Gleichung $D_a = 1 + D_e - D_z$ ergiebt sich die Dichte D_a, welche dem Alkoholgehalt des Liqueurs bei 15° entspricht und aus welcher sich nach bekannten Tafeln (3) die Gewichtsprocente ableiten lassen. Wurde das spec. Gew. des Liqueurs nicht bei 15° bestimmt, so erhält man die Dichte D_e aus der beobachteten $D_{e'}$ nach der Gleichung $D_e = D_{e'} \pm 0{,}00016\ t_u$, in welcher t_u den Unterschied zwischen 15° und der Beobachtungstemperatur bezeichnet und positiv oder negativ zu nehmen ist, je nachdem die letztere höher oder niedriger als 15° war. Für Liqueure, welche Traubenzucker oder Glycerin enthalten, ist diese Methode nicht brauchbar.

A. Vogel (4) schlägt zu demselben Zweck vor, das spec. Gew. des unveränderten und des (durch Verdampfen auf die Hälfte) von Weingeist befreiten und durch Zusatz von Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebrachten Liqueurs, beide bei 15° zu bestimmen. Bezeichnet A das spec. Gew. und Z den procentischen Zuckergehalt des Liqueurs, ferner B das spec. Gew. des gekochten Liqueurs, so ergiebt sich der Gehalt an Zucker, wenn dieser Rohrzucker (spec. Gew. 1,606) ist, aus der Gleichung $Z = \frac{265\ (B-1)}{B}$. Der in 100 Th. des Liqueurs enthaltene Wein-

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 153; Zeitschr. anal. Chem. VI, 270. — (2) Tafeln hierfür finden sich Wien. acad. Ber. XI (2. Abth.), 632 ff. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 394; f. 1861, 577. — (4) N. Repert. Pharm. XVI, 193; Zeitschr. anal. Chem. VI, 278.

geist W ist = 100 — Z; das spec. Gew. desselben folgt aus der Gleichung $\frac{1.606 \ A \times W}{160. - A \times Z}$. Aus diesem spec. Gew. ist die im Weingeist und folglich im Liqueur enthaltene Gewichtsmenge von Alkohol nach bekannten Tafeln abzuleiten. Für Liqueure, die mit Traubenzucker (spec. Gew. 1,39) bereitet sind, ergeben sich die Gleichungen für den procentischen Zuckergehalt $Z = \frac{356,41 \ (B-1)}{B}$, und für das spec. Gew. des Weingeistes $\frac{1,39 \ A \times W}{139 - A \times Z}$. Vogel erhielt nach dieser Berechnungsweise eine annähernde Uebereinstimmung mit den Resultaten der directen Bestimmung.

Titrirung zusammengesetzter Aether.

J. A. Wanklyn (1) empfiehlt zur Erkennung der Reinheit eines zusammengesetzten Aethers, eine gewogene Menge des letzteren mit einem Ueberschufs einer etwa 6procentigen alkoholischen Kalilösung von bekanntem Gehalt in einer verschlossenen Flasche zu digeriren und nach vollendeter Zersetzung den Ueberschufs des Kali's mittelst Normalschwefelsäure (von etwa 4 pC. Gehalt) zu ermitteln. Das Verfahren unterscheidet sich von dem von Berthelot (2) angegebenen nur durch die Anwendung von Kali statt des Baryts.

Diese Berthelot'sche Methode zur Bestimmung der zusammengesetzten Aether in Weinen ist nach A. Dupré (3) in den meisten Fällen nicht anwendbar, da die Weine gewöhnlich Substanzen enthalten, welche wie der Zucker beim Erhitzen mit Alkali dieses ebenfalls sättigen. Dupré beschreibt nun ein anderes Verfahren, welches im Wesentlichen darin besteht, die flüchtigen Aether (der Essigsäure u. a.) und die nichtflüchtigen (der Weinsäure u. a.) gesondert durch Erhitzen mit

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 170; Zeitschr. Chem. 1867, 252; J. pr. Chem. CI, 441; Chem. Centr. 1867, 583; Zeitschr. anal. Chem. VI, 241; Ann. ch. phys. [4] XI, 500; Bull. soc. chim. [2] IX, 203. — (2) Jahresber. f. 1863, 464, 771. — (3) Chem, Soc. J. [2] V, 493.

Alkali zu zerlegen und die Menge der flüchtigen aus dem gesättigten Alkali, die der nichtflüchtigen aber aus dem abgeschiedenen Alkohol zu ermitteln. Zur Bestimmung der flüchtigen Aether destillirt man von 250 CC. Wein etwa 200 CC. ab und titrirt in der einen Hälfte des Destillates die freie Säure mit normaler Natronlauge. Die zweite Hälfte erhitzt man mit einem gemessenen Volum Zehntelnormaler Natronlauge in einem langhalsigen, mit gutschliefsendem festgebundenem Caoutchoucpfropf verschlossenen Kolben einige Stunden im Wasserbade und ermittelt dann den Ueberschufs der Natronlauge. Zur Bestimmung der nichtflüchtigen Aether werden 250 CC. Wein im Wasserbad auf 40 CC. verdampft, der Rückstand mit einem starken Ueberschufs von caustischem Kali oder Natron destillirt und das Destillat unter Zusatz von etwas Schwefelsäure rectificirt. Den Alkoholgehalt desselben bestimmt man nach einem alkoholometrischen Verfahren, oder besser durch Oxydation in der von Chapman und Thorp beschriebenen Weise (1). — Durch besondere Versuche hat Dupré festgestellt, dafs der Gehalt des Weins an freier Säure und zusammengesetzten Aethern durch Destillation nicht merklich geändert wird. Er theilt eine Reihe von Bestimmungen nach diesem Verfahren mit.

Wein. G. Romei und F. Sestini (2) behandeln zur Erkennung eines Alaungehalts im Wein den Glührückstand des letzteren mit Salzsäure. Die mit überschüssigem Kali erhitzte und filtrirte Lösung giebt bei Anwesenheit von Alaun auf Zusatz von Salmiak einen Niederschlag von Thonerde. — Um zu ermitteln, ob ein Wein mit Campecheoder Brasilienholzaufgufs gefärbt ist, unterwerfen dieselben $^1/_2$ Liter des Weins der Dialyse. Bei natürlichem Wein ist die äufsere Flüssigkeit nach einigen Stunden rosenroth und färbt sich mit Bleiessig dunkelbläulichgrau, mit Schwe-

(1) Jahresber. f. 1866, 278. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VI, 178.

felsäure violettroth; bei mit Campecheholz gefärbtem Wein ist die äufsere Flüssigkeit gelb und färbt sich mit Bleiessig dunkelblau; bei mit Brasilienholz gefärbtem ist die äufsere Flüssigkeit ebenfalls gelb und färbt sich mit Bleiessig weinroth; mit Schwefelsäure entsteht in beiden Fällen eine schwach rosenrothe Färbung.

Leuchtgas.

C. O. Grass (1) ermittelt den von dem Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen abhängigen Leuchtwerth eines Gases durch Verbrennen desselben mit Sauerstoff und Bestimmen der dabei entstandenen Menge von Kohlensäure und Wasser. Der dazu benutzte, von O. L. Erdmann angegebene Apparat erlaubt die Anwendung beliebig grofser Gasmengen.

Aetherische Oele.

Zur Bestimmung von in Weingeist gelösten ätherischen Oelen versetzt H. Hager (2) die betreffende Flüssigkeit mit 6 Vol. einer 16procentigen Glaubersalzlösung und fügt dann dem abgeschiedenen Oel eine gewogene, etwa das Vierfache vom Gewicht des Oels betragende Menge Paraffin zu. Das Mehrgewicht des in gelinder Wärme geschmolzenen und beim Erkalten wieder erstarrenden Paraffins ist das von letzterem aufgenommene ätherische Oel.

Fette Oele.

A. Casselmann (3) hat das Verhalten einer gröfseren Zahl fetter Oele gegen verschiedene Agentien (Schwefelsäure und Salpetersäure von verschiedener Concentration, Phosphorsäure, Zinnchlorid, Zinkchlorid und salpeters. Quecksilberoxyd) beschrieben.

Rob. Hoffmann (4) hat das von Ihm zur quantitativen Bestimmung der fetten Oele angewendete, in der Ex-

(1) J. pr. Chem. CII, 257; Zeitschr. anal. Chem. VII, 371, in beiden mit Zeichnung des Apparats; Zeitschr. Chem. 1868, 315; Chem. Centr. 1868, 541; Bull. soc. chim. [2] X, 243. — (2) Aus der pharm. Centralh. VII, 186 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 485; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 284. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 299; Arch. Pharm. CXXXI, 176; N. Rep. Pharm. XVI, 471; Zeitschr. anal. Chem. VI, 479; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 545; N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 69. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VI, 368 (mit Zeichnung des Apparats).

traction der ölhaltigen Substanz mittelst Aether, Schwefelkohlenstoff oder Benzol in erhöhter oder bei gewöhnlicher Temperatur bestehende Verfahren beschrieben. Er giebt dem Benzol als Extractionsmittel den Vorzug, da dasselbe leichter fettfrei zu erhalten ist und durch Verdunsten eines Tropfens desselben auf einem Uhrglas noch ein Gehalt von 0,05 pC. Oel erkannt werden kann.

Nitroglycerin. Nach Werber (1) giebt Nitroglycerin, wenn eine sehr kleine Menge desselben ($^1/_6$ Gran) mit einem Tropfen Anilin und eben so viel concentrirter Schwefelsäure versetzt wird, eine purpurrothe, auf Wasserzusatz grün werdende Färbung, in etwas gröſserer Menge schwarzrothe Färbung und schwache Verpuffung. Werber empfiehlt dieses Verhalten, mittelst dessen sich noch $^1/_{1600}$ Grm. Nitroglycerin nachweisen läſst, bei Vergiftungsfällen zu verwerthen und hierzu den mit Aether oder Chloroform bereiteten und vorsichtig verdunsteten Auszug der organischen Substanz anzuwenden. Da die Reaction aber auch mit salpeters. und salpetrigs. Salzen, so wie mit manchen (nicht allen) anderen Nitrokörpern eintritt, so ist die Isolirung des Nitroglycerins und die Identificirung seiner Eigenschaften gleichwohl nothwendig. Innerhalb einiger Tage zersetzt sich dasselbe in der Leiche nicht. In der Leber, dem Blut und dem Harn damit vergifteter Thiere konnte es Werber nicht nachweisen.

Proteïnstoffe. Als empfindliche (indessen schon bekannte) Reaction auf Proteïnstoffe empfiehlt Ritthausen (2), die Lösung derselben in Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure nach dem Uebersättigen mit Kali oder Natron mit 1 bis 2 Tropfen einer gesättigten Kupfervitriollösung zu versetzen, wo schon bei gewöhnlicher Temperatur eine violette Färbung eintritt, wenn die Proteïnstoffe rein sind; bei An-

(1) Aus Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin 1867 in Zeitschr. anal. Chem. VII, 158. — (2) J. pr. Chem. CII, 376; Zeitschr. anal. Chem. VII, 266; Chem. Centr. 1868, 640.

wesenheit von Zucker u. s. w. ist die Farbe der Lösung mehr oder weniger blau.

Eiweiſs.

Alfr. Vogel (1) bestimmt den Eiweiſsgehalt von Flüssigkeiten, insbesondere von Harn, nach einer Methode, welche darauf beruht, daſs sehr verdünnte, mit Essigsäure angesäuerte Eiweiſslösungen sich beim Erhitzen nur trüben, ohne einen flockigen Niederschlag abzuscheiden, und daſs die Intensität dieser dem Eiweiſsgehalt proportionalen Trübung durch optische Untersuchung, nach dem von Vogel für die Prüfung der Milch angewendeten Verfahren (2) ermittelt werden kann. Man säuert eiweiſshaltigen Harn (ohne im Falle vorhandener Trübung zu filtriren) mit Essigsäure sehr schwach an, verdünnt mit Wasser (4 bis 6 CC. auf 100 CC.), erhitzt zum Sieden, kühlt dann rasch ab und prüft nun, ob durch eine $5^1/_2$ Centim. tiefe Schicht der Mischung der Lichtkegel einer Stearinkerze noch sichtbar ist. Man wiederholt den Versuch mit schwächeren oder stärkeren Verdünnungen, bis der Umriſs der Flamme eben verschwindet. Da nach Bestimmungen von Dragendorff 2,3553 Centigrm. Eiweiſs in 100 CC. zur normalen Trübung bei der angegebenen Tiefe der Schicht erforderlich sind, so erhält man den Procentgehalt des Harns an Eiweiſs, indem man die Zahl der auf 100 CC. verdünnten CC. Harn in diese Mittelzahl dividirt. Gaben z. B. 4 CC. Harn und 96 CC. Wasser die Endreaction, so enthält der Harn $\frac{2,3552}{4} = 0,5888$ pC. Eiweiſs.

Sarkin und Xanthin.

C. Neubauer (3) gründet auf das Verhalten der Silberverbindungen des Sarkins (4) und Xanthins ein Ver-

(1) Aus Archiv für klin. Medicin III, 143 in Zeitschr. anal. Chem. VII, 152; Chem. Centr. 1868, 90; vorläufige Anzeige, durch Aug. Vogel, in Sitzungsber. der bayerischen Academie der Wissensch., mathem.-physikal. Klasse, 1867, I; N. Repert. Pharm. XVI, 457; Zeitschr. anal. Chem. VI, 242. — (2) Jahresber. f. 1863, 714. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 33; Zeitschr. Chem. 1867, 490; Bull. soc. chim. [2] VIII, 421. — (4) Jahresber. f. 1857, 556.

fahren zur quantitativen Bestimmung beider Körper im Muskelfleisch. Das durch ammoniakalische Silberlösung gefällte, in Ammoniak unlösliche Sarkinsilberoxyd, $G_5H_4N_4\Theta$ + $Ag_2\Theta$, löst sich ohne Zersetzung in siedender Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,1 und scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig in weifsen, in Wasser unlöslichen Nadeln von der Formel $G_5H_4N_4\Theta$ + $NAg\Theta_3$ wieder ab. Das ebenfalls in Ammoniak unlösliche Xanthinsilberoxyd, $G_5H_4N_4\Theta_2$ + $Ag_2\Theta$, scheidet sich dagegen aus der Lösung in Salpetersäure nur sehr langsam als krystallinisches Doppelsalz ab und dieses letztere wird durch Wasser zersetzt. Zur quantitativen Bestimmung fällt man den wässerigen (durch Erhitzen vom Albumin befreiten) Auszug von 250 bis 500 Grm. fein zerhacktem Fleisch unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses mit Bleiessig, verdampft das (mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat) auf 5 bis 10 CC., bestimmt darin das Kreatin nach dem früher angegebenen Verfahren (1), und vermischt dann die nach dem Verjagen des Alkohols auf 100 bis 150 CC. verdünnte und mit Ammoniak stark alkalisch gemachte Mutterlauge mit einer ammoniakalischen Lösung von salpeters. Silber. Der entstandene Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, in heifser Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,1 gelöst und das beim Erkalten sich abscheidende Sarkindoppelsalz nach sechsstündigem Stehen abfiltrirt, mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Aus dem sauren Filtrat läfst sich durch Uebersättigen mit Ammoniak das Xanthin als Silberverbindung ausfällen. Neubauer fand so an Sarkin im Rindfleisch 0,016 bis 0,027 pC., in stark mit Trichinen durchsetztem Kaninchenfleisch 0,026 pC., in Ochsenmilz 0,015 pC. und im Fleischextract 0,59 pC.

Gallensäuren. Huppert (2) macht darauf aufmerksam, dafs die

(1) Jahresber. f. 1863, 645. — (2) Arch. d. Heilk. VIII, 354; Chem. Centr. 1867, 752; Zeitschr. anal. Chem. VI, 294.

Pettenkofer-Neukomm'sche Reaction auf Gallensäure (1) durch die Anwesenheit oxydirender Substanzen (salpeters. und chlors. Salze) verhindert werde.

Blut.

Da sich aus zersetztem Blut nicht immer Häminkrystalle darstellen lassen, so empfiehlt Nawrocki (2) zur Nachweisung von Blut das folgende Verfahren. Man überzeugt sich zuerst, ob die Flüssigkeit oder die durch Behandlung trockener Massen mit ammoniakalischem Wasser erhaltene Lösung das Spectrum des Oxyhämoglobins zeigt (was gewöhnlich nicht der Fall ist), schüttelt dieselbe dann mit Eisessig und mindestens dem gleichen Volum Aether, befördert wenn nöthig die Abscheidung des Aethers durch weiteren Zusatz von Eisessig und prüft die ätherische Lösung, deren Spectrum bei Gegenwart von Hämatin drei Absorptionsstreifen zeigt (vgl. S. 804). Man neutralisirt sie nun mit Ammoniak, trennt den entfärbten Aether und nimmt das gefällte Hämatin in Ammoniak wieder auf, welche Lösung nun bei nicht zu geringem Gehalt den Streifen des alkalischen Hämatins, nach Zusatz von Schwefelammonium aber auch bei sehr kleinen Mengen von Hämatin die Streifen des Schwefelammonium-Hämatins (S. 802) giebt. Zur Erkennung von kohlenoxydhaltigem Blut (3) findet Nawrocki die Prüfung mit einer Lösung von weins. Zinnoxydul (einer mit Weinsäure versetzten und mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Zinnchlorür), welche das Spectrum dieses Blutes nicht ändert, zweckmäfsiger als die mit Schwefelammonium, sofern das letztere durch seine Einwirkung auf normales Blut Irrthümer veranlassen kann (4).

(1) Jahresber. f. 1860, 584. — (2) Aus Centralbl. f. medic. Wissenschaften 1857, 195 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 287. — (3) Jahresber. f. 1865, 745. — (4) Vgl. auch Bemerkungen von Hoppe-Seyler, mediz.-chem. Untersuchungen I, 299.

Milch.

R. Přibram (1) hat die von Wittstein (2) beobachtete Thatsache, dafs Milch durch überschüssiges Chlornatrium coagulirt wird und ein klar filtrirendes Serum liefert, zu folgendem Verfahren für die Bestimmung einiger Milchbestandtheile verwerthet (3). Man versetzt 1000 Grm. Milch mit 360 Grm. gepulvertem Chlornatrium, erhitzt die Mischung zum gelinden Kochen, das man einige Zeit unterhält und bringt das Gewicht nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser auf 1400 Grm. Von der gut gemischten Flüssigkeit verwendet man einen filtrirten, dem Gewicht nach genau zu bestimmenden kleinen Theil zur volumetrischen Bestimmung des Milchzuckers, trocknet dann den ganzen Rest im Wasserbade ein und extrahirt den Rückstand mit Aether. Das Unlösliche wird mit Wasser ausgekocht, mit heifsem Wasser ausgewaschen und der Käsestoff (nebst Albumin) bei 120° getrocknet.

J. Feser (4) hat, wie früher Hoppe-Seyler (5) das Vogel'sche Verfahren (6) der Milchprüfung modificirt und die Bedingungen erörtert, welche bei demselben von Einflufs sind. — A. Vogel (7) überzeugte sich davon, dafs aufgekochte Milch bei der Prüfung nach Seiner Methode dieselben Resultate liefert, wie ungekochte, wenn das verdampfte Wasser wieder ersetzt wurde. — F. Goppelsröder (8) gab eine Zusammenstellung der zur Prüfung der Milch angewandten Methoden und theilte eigene Analysen von Milch mit. Er hält für polizeiliche Zwecke die

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 183; Zeitschr. anal. Chem. VI, 250; Zeitschr. Chem. 1867, 415; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 528. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 31, 177. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 737. — (4) Aus Seiner Schrift : der Werth der bestehenden Milchproben für die Milchpolizei München 1866 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 246. — (5) Jahresber. f. 1864, 715. — (6) Ebendaselbst. — (7) Aus Sitzungsber. der bayerischen Academie der Wissenschaften, mathem.-physik. Klasse, 1867, I in N. Repert. Pharm. XVI, 449; Zeitschr. anal. Chem. VII, 512. — (8) Aus Verhandlungen der Baslerischen naturforschenden Gesellschaft in Zeitschr. anal. Chem. VI, 244.

Bestimmung der Dichte und des Rahmgehaltes der Milch für genügend, Feser aber die Bestimmung aller Bestandtheile für nothwendig. — J. Erdmann (1) fand bei einer gröfseren Zahl von Bestimmungen, dafs normale Kuhmilch nicht unter 11,1 pC. fester Bestandtheile enthält (48 Proben von 52 ergaben 11,25 bis 13,80, im Mittel 12 pC.). Er empfiehlt, die Vogel'sche Probe nur zur Vorprüfung anzuwenden und jede Milch als der Verdünnung verdächtig zu betrachten, von welcher 5,5 CC. mit 100 CC. Wasser eine Mischung geben, die in 5 MM. dicker Schicht im Galactoscop die 12 Zoll entfernte Flamme noch erkennen läfst. Die Bestimmung des Gehalts an festen Bestandtheilen hat dann zu entscheiden.

Harn.

C. Sorré (2) hat eine analytische Tabelle zur Erkennung von Harnsedimenten ohne Anwendung des Mikroscops entworfen.

J. Löwenthal (3) hat einige Versuche angestellt zur volumetrischen Besimmung des Harnstoffs und der Harnsäure im Harn mittelst Chlorkalk oder Chamäleon und Indigcarmin oder Eisenvitriol als Indicatoren. Die Resultate zeigen nur, dafs unter gleichen Bedingungen eine annähernd gleiche Menge des Oxydationsmittels für dasselbe Volum Harn oder Harnstofflösung verbraucht wird.

Zur Erkennung des Bilirubins in icterischem Harn ist es nach Schwanda (4) zweckmäfsig, den im Wasserbade verdampften und wieder in Wasser gelösten Harn zu filtriren, mit kaltem Wasser zu waschen und das getrocknete Filter mit Chloroform auszuziehen, wo sich das mittelst Salpetersäure leicht erkennbare Bilirubin löst, während das etwa vorhandene Bilifuscin dem Rückstand mit heifsem

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXII, 220; Zeitschr. anal. Chem. VII, 384. — (2) J. pharm. [4] VI, 326. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VI, 172. — (4) Aus den Jahrb. der ges. Med. 1866, 103 in Zeitschr. anal. Chem. VI, 501.

Alkohol entzogen werden kann. — H. Huppert (1) empfiehlt, den Harn mit Kalkmilch auszufällen und den das Gallenpigment enthaltenden noch feuchten Niederschlag mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure zu erwärmen, wo sich der Farbstoff mit schön grüner Farbe löst.

Apparate. Crookes (2) giebt das Verfahren an, welches Er zur Adjustirung chemischer Gewichte befolgt.

M. Mac-Donald (3) beschreibt eine Vorrichtung zum Sammeln und Auswaschen von Niederschlägen in Probirröhren;

G. Rumpf (4) einen vereinfachten Apparat zur gasvolumetrischen Analyse;

J. P. Cooke (5) eine neue Form des Eudiometers, die sich insbesondere für Gasanalysen so wie für Dampfdichtebestimmungen eigne;

N. H. Schilling (6) einen Apparat zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgas;

G. C. Wittstein (7) eine abgeänderte Form der Bürette;

Brugnatelli (8) zweckmäfsige Apparate zur Entwickelung von Wasserstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlor und schwefliger Säure; H. Sänger (9) einen solchen zur Entwickelung von Chlor.

(1) Arch. der Heilk. VIII, 351, 476; Chem. Centr. 1867, 686; Zeitschr. anal. Chem. VI, 291, 498. — (2) Chem. News XV, 191; Zeitschr. anal. Chem. VI, 431. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 188 (mit Zeichnung). — (4) Zeitschr. anal. Chem. VI, 398; Zeitschr. Chem. 1868, 445. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIV, 189; Zeitschr. anal. Chem. VII, 86 (mit Abbildung). — (6) Aus dem Journ. f. Gasbeleuchtung in Chem. News XV, 112 (mit Abbildung). — (7) Vierteljahrsschr. pr. Chem. XVI, 567; Arch. Pharm. [2] CXXXIV, 45; Zeitschr. anal. Chem. VII, 84. — (8) Zeitschr. anal. Chem. VI, 389 (mit Abbildung). — (9) Arch. Pharm. [2] CXXIX, 45 (mit Abbildung).

Apparate.

B. W. Gibsone (1) hat eine Vorrichtung construirt, welche, an die Leitungsröhre eines gröſseren Schwefelwasserstoffapparats angebracht, die Möglichkeit vermitteln soll, das Gas vorübergehend ohne Belästigung zu benutzen.

H. Mac-Leod (2) beschreibt eine neue Form des Aspirators;

H. Schulz (3) einen Trockenapparat für Pflanzentheile bei agriculturchemischen Analysen.

C. Scheibler (4) construirte einen electrischen Wärmeregulator zur Erzielung constanter Temperaturen bei chemischen und technischen Versuchen.

A. Coffey (5) beschreibt einen Apparat zur fractionirten Destillation von Mineralölen;

Rieckher (6) einen Dampferzeuger für pharmaceutische Laboratorien;

H. Deane (7) einen neuen Gasofen.

A. Perrot (8) hat von dem schon im Jahresber. f. 1866, 831 erwähnten Gasofen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen eine genaue Beschreibung mitgetheilt.

D. Forbes (9) beschreibt die Anfertigung von Kalktiegeln für hohe Temperaturen.

(1) Chem. Soc. J. [2] V, 415; Chem. News XV, 240; Zeitschr. anal. Chem. VII, 92; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 127. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 164 (mit Abbildung). — (3) Landwirthschaftl. Versuchsstationen IX, 213; Zeitschr. anal. Chem. VI, 472 (mit Abbildung). — (4) Zeitschr. Chem. 1867, 701; Zeitschr. anal. Chem. VI, 88 (mit Abbildung). — (5) Aus dem Engineer, 1866, 394 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 276 (mit Abbildung). — (6) N. Jahrb. Pharm. XXVII, 257 (mit Abbildung). — (7) Pharm. J. Trans. [2] VIII, 726 (mit Abbildung). — (8) Bull. soc. chim. [2] VII, 332; Zeitschr. anal. Chem. VI, 434 (mit Abbildung). — (9) Chem. News XV, 2; Zeitschr. Chem. 1867, 91; Dingl. pol. J. CLXXXIII, 383.

Technische Chemie.

Allgemeines.

C. Schinz (1) hat Seine pyrotechnischen Mittheilungen (2) fortgesetzt.

Metalle und Metalllegirungen.

T. Sterry Hunt (3) berichtet über ein von J. Whelpley und J. Storer angewandtes Verfahren zum Rösten schwefelhaltiger Erze, welches eine Erweiterung des von Whelpley (4) früher beschriebenen zu sein scheint. Die Röstung erfolgt in einem hohen oben geschlossenen Ofenschacht, in welchen am oberen Ende mehrere Feuerungen münden und durch einen Ventilator das Erz in Pulverform mit Kohle in einem heifsen Luftstrom eingeblasen wird. Das Röstproduct fällt in einen mit Wasser oder für Kupfererze mit Chlornatrium- und Chlorcalciumlösung gefüllten Behälter, während der Luftstrom durch eine Reihe von Kammern zieht, welche über dem Wasserbehälter erbaut sind.

Zur Darstellung pulveriger Metalle oder Metalllegirungen erhitzt J. Fuchs (5) die Amalgame oder Mischungen

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 54, 239; CLXXXVI, 388. — (2) Jahresber. f. 1858, 653; f. 1862, 688; f. 1866, 865. — (3) Chem. News XV, 329; J. pr. Chem. CII, 362; Dingl. pol. J. CLXXV, 285; Chem Centr. 1868, 1018; Bull. soc. chim. [2] IX, 414. — (4) Jahresber. f. 1864, 745. — (5) Chem. Centr. 1867, 76; Bull. soc. chim. [2] VIII, 135.

derselben in einer in ein Luftbad eingelegten Porcellanröhre unter Ueberleiten von Wasserstoff, mit der Vorsicht, die Temperatur dem Schmelzpunkt des Metalls oder der Legirung nicht zu nähern. Die nach dem Abdestilliren des Quecksilbers zurückbleibende, im Wasserstoffstrom erkaltete schwammige Masse ist leicht zerreiblich.

Gold, Silber.

C. Soulié (1) beschreibt ein von Fuller herrührendes, gegenwärtig in den Vereinigten Staaten angewandtes Verfahren zur Extraction gold- und silberhaltiger Erze, welches darin besteht, den fein gepulverten (kiesigen und quarzigen) Schliech mittelst Luftdruck durch geschmolzenes Blei zu pressen, in welchem sich sowohl das Gold und Silber als auch die Metalloxyde und Kiese auflösen sollen, während das erschöpfte Erz an die Oberfläche tritt und durch eine besondere Vorrichtung entfernt wird. Das genügend angereicherte Blei wird cupellirt.

W. G. Blagden (2) wendet zur Entsilberung des Blei's einen Zusatz von Zink (3) und den electrischen Strom an. Das vorher raffinirte Metall wird in einem Kessel von der bei dem Pattinson'schen Verfahren (4) üblichen Einrichtung gegen 540° erhitzt, die Schlacke abgezogen, etwa $^1/_2$ pC. Zink zugesetzt und nach der vollständigen Auflösung desselben ein galvanischer Strom mittelst Kupferdrähten in das flüssige Bad während 10 bis 30 Minuten, oder überhaupt so lange eingeleitet, bis alles Zink an die Oberfläche gestiegen ist. Sobald sich das Bad auf etwa 450° abgekühlt hat, wird die gebildete Kruste von Zink und Zinksilberlegirung entfernt. Zu genügender Entsilberung (bis auf $^1/_{500}$ pC.) ist mehrmalige Wiederholung derselben Operation erforderlich.

(1) Aus Annales du génie civil, Juli 1867, 448 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 186; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 32. — (2) Aus Mechanic's Magazine 1867, September, 220 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 474. — (3) Vgl. Parkes' Verfahren Jahresber. f. 1852, 764; f. 1853, 726. — (4) Handwörterbuch der Chemie, 2. Auflage, II, 2. Abth., 36.

Kupfer.

P. Spence (1) röstet kiesige Kupfererze und den Kupferstein in langen Oefen, deren Sohle von Unten erhitzt wird, und leitet die entwickelte schweflige Säure direct in Schwefelsäurekammern. Nach Seinen Bestimmungen lassen sich so 85 pC. des Schwefelgehaltes der Erze nutzbar machen (2).

H. Wagner (3) empfiehlt, geringhaltige kalkige oder dolomitische Kupfererze im Kalkschachtofen zu brennen, noch warm in vieles Wasser einzutragen und den Kalk und die Magnesia nach dem Zerfallen abzuschlämmen. Zur Abscheidung des Kupfers aus salzs. Lösung findet Derselbe die Fällung durch Schwefelwasserstoff vortheilhaft. — C. Aubel (4) beschrieb die Gewinnung des Kupfers aus (Schwefel-) kupferhaltigen, wesentlich aus Eisenoxydul und Kieselsäure bestehenden Schlacken durch Rösten und Extrahiren mit verdünnter Schwefelsäure.

A. Patera (5) bewerkstelligt die galvanische Fällung des Kupfers aus geringhaltigen Cementwässern, indem Er dieselben langsam durch einen Apparat fliefsen läfst, welcher als Anode Eisenplatten in einer mit Salzsäure oder Salzwasser gefüllten Thonzelle und als Kathode granulirtes Kupfer oder Coaks, mit dem Eisen durch einen Kupferdraht verbunden enthält.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

D. Forbes (6) untersuchte einige norwegische Magneteisenerze; Ch. Mène (7) die Eisenerze der Kohlenbecken

(1) Chem. News XVI, 159; Chem. Centr. 1868, 1017. — (2) Darüber, dafs bei der Oxydation kiesiger, mit manganhaltigem Eisenspath gemischter Kupfererze an feuchter Luft neben schwefels. Kupferoxyd und -Eisenoxydul auch schwefels. Manganoxydul gebildet wird, hat J. Spiller Mittheilung gemacht, Chem. Soc. J. [2] V, 306. — (3) Aus Gewerbeblatt für das Grofsherzogthum Hessen 1867, Nr. 4 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 388. — (4) Aus Berggeist Nr. 27 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 137. — (5) Aus Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt 1867, Nr. 5 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 184. — (6) Chem. News XVI, 259. — (7) Compt. rend. LXIV, 281.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

von Central-Frankreich. Mouline (1) hat einige Versuche über den günstigen Einflufs eines starken Kalkzuschlags beim Hochofenprocefs (bis die Schlacke die Zusammensetzung SiO_3 39,6 pC.; Al_2O_3 14,9 pC.; CaO 45,5 pC. hatte) mitgetheilt; G. H. Tosh (2) machte dagegen darauf aufmerksam, dafs durch sehr basische Schlacke die Wandungen des Hochofens schon in wenigen Monaten zerstört werden können. Allgemeinere Betrachtungen über den Hochofen procefs hat W. Crossley (3) dargelegt.

C. Aubel (4) besprach die Vortheile der Anwendung des gebrannten Kalks statt des Kalksteins beim Hochofenbetrieb.

Tosh (5) hat die folgenden, aus Rotheisensteinen von Cumberland erblasenen Roheisen analysirt.

I Graues Roheisen von Cleator; II desgl. von Harrington; III desgl. von Workington. Diese geben nach dem Bessemer'schen Verfahren vorzüglichen Stahl (unter II b ist der Gehalt des aus II dargestellten Stahls an Schwefel, Silicium und Phosphor beigesetzt). IV und V sind Roheisen, die sich zur Raffinirung mittelst des Bessemer'schen Verfahrens unbrauchbar erwiesen.

	I	II	IIb	III	IV.	V
Fe	93,552	93,100		92,850	92,798	92,802
Graphit	3,082	2,952		2,997	1,902	1,879
Gebundener Kohlenstoff	1,265	1,235		1,134	2,186	1,892
Si	1,389	2,286	0,172	2,706	2,714	2,753
S	0,068	0,075	0,034	0,068	0,065	0,164
P	0,027	0,055	0,046	0,028	0,030	0,056
Mn	0,216	0,288		0,140	0,140	0,288
Ti	0,006	0,006		0,007	0,007	0,055
N	0,056	0,041		0,051	0,051	0,049
As	Spur	Spur		Spur	Spur	Spur
Summe	99,661	100,038		99,981	99,893	99,887

Tosh bespricht noch den Einflufs der einzelnen Be-

(1) Ann. min. [6] XI, 333. — (2) Chem. News XVI, 214. — (3) Chem. News XV, 97, 113, 123, 139. — (4) Aus Berggeist 1867, Nr. 37 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 427. — (5) Chem. News XVI, 201, 213.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

standtheile auf die Eigenschaften des Eisens. Weifses Roheisen läfst sich nach Bessemer's Verfahren nicht raffiniren, da keine Verbrennung eintritt.

Wedding (1) fand, dafs einem aus Brauneisenstein unter Zuschlag von Muschelkalk erblasenen, 0,497 pC. Phosphor enthaltenden Roheisen der Phosphorgehalt durch Behandlung im Gasfeinofen nicht entzogen werden konnte; nach 4 stündigem Einschmelzen und 3 stündigem Feinen war der Betrag desselben (in Folge des Abgangs von Eisen) auf 0,570 pC. gestiegen. Durch den Puddelprocefs wurde dagegen ein Eisen mit nur 0,1 pC. Phosphor erhalten (2).

Um den Eisengehalt der Frischschlacken zu gewinnen schmilzt Crawshay (3) dieselben in einem Schmelzofen mit dem gleichen Gewicht Roheisen, 0,2 Th. Thon, 0,25 Th. Kalk und 0,5 Th. Coaks ein.

Nach W. Baker (4) läfst sich der Schwefel- und Phosphorgehalt des Roheisens durch Zusatz von Zink bei dem Bessemer'schen Verfahren nicht abscheiden. Roheisen mit 0,036 pC. Schwefel und 0,17 pC. Phosphor enthielt nach der Behandlung im Bessemer'schen Apparat unter Zusatz von 0,8 pC. Zink noch 0,026 pC. Schwefel und 0,15 pC. Phosphor. Aehnliche Resultate wurden auch bei dem Einschmelzen im Flammenofen erhalten. Uebrigens übte das Zink keine nachtheilige Wirkung auf das Bessemermetall, wenn das angewandte Eisen die erforderliche Beschaffenheit hatte.

Ueber die chemischen Vorgänge bei dem Raffiniren des Eisens nach dem Bessemer'schen Verfahren geben

(1) Chem. Centr. 1867, 344. — (2) Es ergab sich aus diesen Versuchen, dafs für Roheisen, welches seines hohen Phosphorgehalts wegen nach dem Bessemer'schen Verfahren behandelt keinen brauchbaren Stahl liefert, die vorläufige Umwandlung in Stabeisen und nochmalige Kohlung aus ökonomischen Rücksichten nicht ausführbar ist. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 249. — (4) Aus Engineer, Februar 1867, 128 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 130.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

die folgenden, im österreichischen General-Münzprobiramt ausgeführten und von Kupelwieser (1) veröffentlichten Analysen der Producte der verschiedenen Phasen einer Operation auf dem Eisenwerk zu Neuberg Aufschlufs. Das mit Holzkohlen erblasene graue Roheisen wurde direct dem Hochofen entnommen und im Gewicht von 65 Centn. 80 Pfd. in die mit 49 Windöffnungen von 4 Linien Durchmesser versehene Retorte gebracht, entkohlt, nach dem Umkippen der Retorte mit 3 Centn. Roheisen versetzt und das Metall nach Beendigung der Gasentwickelung ausgegossen. Das Gewicht desselben betrug 54 Centn. 60 Pfd. (die Schlacken wurden nicht gewogen). Untersucht wurden a) das Roheisen und die Hochofenschlacke; b) das Product der ersten Periode (von 28 Min. Dauer, bei einer Windpressung von 20 Pfd. auf den Quadratzoll); c) das Product der zweiten Periode (von 7 Min. Dauer bei 18 bis 19 Pfd. Windstärke); d) das Product der dritten Periode (von 3 Min. Dauer bei 19 Pfd. Windstärke); e) das Endproduct. Die zugehörigen Schlacken sind im Folgenden mit denselben Buchstaben bezeichnet.

Eisen.

	a	b	c	d	e
Graphit	3,180	—	—	—	—
Chemisch geb. Kohlenstoff	0,750	2,465	0,909	0,087	0,234
Si	1,960	0,443	0,112	0,028	0,033
P	0,040	0,040	0,045	0,045	0,044
S	0,018	Spur	Spur	Spur	Spur
Mn	3,460	1,645	0,429	0,113	0,139
Cu	0,085	0,091	0,095	0,120	0,105
Fe *)	90,507	95,316	98,370	99,607	99,445
Summe	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

*) Aus der Differenz berechnet.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXV, 30.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

Schlacken.

	a	b	c	d	e
SiO_2	40,95	46,78	51,75	46,75	47,25
Al_2O_3	8,70	4,65	2,98	2,80	3,45
FeO	0,60	6,78	5,50	16,86	15,43
MnO	2,18	37,00	37,90	32,23	31,89
CaO	30,36	2,98	1,76	1,19	1,23
MgO	16,32	1,53	0,45	0,52	0,61
KO	0,18	—	Spur	Spur	Spur
NaO	0,14	—	—	—	—
S	0,34	0,04	—	—	—
P	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01
Summe	99,77	99,79	100,36	100,36	99,87

Hieraus ergeben sich f) für die Zusammensetzung des Roheisens im Ganzen; g) für die des erhaltenen Bessemermetalls; h) für die ausgeschiedenen Stoffe; i) für den zur Oxydation erforderlichen Sauerstoff; k) für die gebildeten Oxydationsproducte die folgenden Werthe in Pfunden:

	f	g	h	i	k	
C	258,59	12,79	245,80	327,73	CO	573,53
Si	128,97	1,80	127,17	139,07	SiO_2	266,24
P	2,63	2,40	0,23	0,29	PO_5	0,52
S	1,13	—	1,13	1,69	SO_2	2,82
Mn	227,67	7,59	220,08	63,56	MnO	283,64
Cu	5,59	5,59	—	—	—	—
Fe	5955,42	5429,83	525,59	200,22	Fe_3O_4	725,81
Summe	6580,00	5460,00	1120,00	732,56		

P. Tunner (1) berichtete nach dem Ergebnifs der allgemeinen Industrieausstellung von 1867 über die Fortschritte der Stahlproduction in verschiedenen Ländern; L. Gruner (2) gab eine Darlegung des gegenwärtigen Standpunktes der Stahlfabrikation.

D. Forbes (3) fand für einen aus schwedischem Stabeisen dargestellten ganz phosphorfreien Cementstahl die folgende Zusammensetzung:

(1) Aus österreich. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1867, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 125. — (2) Ann. min. [6] XII, 207. — (3) Chem. News XVI, 105; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 461.

Graphit	Gebundener Kohlenstoff	Si	S	Mn	Fe	Summe
0,102	0,627	0,030	0,005	0,120	99,116	100,00

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

L. Rinmann (1) hat den Gehalt einiger Stahl- und Eisensorten an Kohlenstoff [nach dem Verfahren von Eggertz (2)] und an Stickstoff [nach der Methode von Boussingault (3)] mit folgendem Resultate (in Proc.) bestimmt :

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
C.	gebunden	4,43	2,05	3,96	0,96	1,20	1,24	1,48	2,02	1,17	1,28	0,61	—	—
	als Graphit	0,11	2,50	0,71	3,48	0,30	0,30	0,02	0,20	0,10	—	0,25	—	—
	im Ganzen	4,54	4,55	4,67	4,45	1,50	1,54	1,50	2,22	1,27	1,28	0,86	0,40	0,45
N.		0,008	0,005	—	—	0,016	—	0,016	0,005	0,005	0,011	0,005	0,006	0,008

I weißes, und II graues Roheisen von Langbanshytta; III weißes, und IV graues Roheisen von Bestansjö; V, VI ungehärteter Cementstahl; VII gehärteter Cementstahl; die folgenden Nummern beziehen sich auf Bessemerstahl; VIII ungehärtet Nr. 2; IX ungehärtet Nr. 3,5; X gehärtet Nr. 3,5; XI ungehärtet Nr. 4,5; XII ohne Spiegeleisen, rothbrüchig; XIII mit Spiegeleisen, nicht rothbrüchig.

Vollkommen gehärteter Stahl löst sich in Salz- oder Schwefelsäure ohne Rückstand auf; nicht gehärteter bei raschem und starkem Erhitzen der Säure ebenfalls; bei langsamem Erhitzen scheidet sich dagegen kohlige Substanz ab. Rinmann unterscheidet den in derselben enthaltenen Kohlenstoff als *Cementkohle*, den in Wasserstoffverbindungen entweichenden als *Härtungskohle*. In ungehärtetem Roheisen ist der Kohlenstoff in den drei verschiedenen Formen, unter welchen er sich bei der Lösung in Säuren abscheiden kann : als Graphit, Cementkohle und Härtungskohle enthalten, im nicht gehärteten Stahl nur in den beiden letzteren, und in dem gehärteten nur als Härtungskohle. Die Gesammtmenge des Kohlenstoffs kann nach dem Verfahren von Eggertz bestimmt werden; der Graphit durch rasche Lösung unter starkem Erhitzen der Säure, und Graphit und Cementkohle gemeinschaftlich durch lang-

(1) Aus Ofvers. af Akad. Förh. XXII, 443 in J. pr. Chem. C, 38; Dingl. pol. J. CLXXXV, 134; Zeitschr. anal. Chem. VII, 498; Bull. soc. chim. [2] VIII, 44. — (2) Jahresber. f. 1863, 690. — (3) Jahresber. f. 1861, 301, 302.

Roheisen, Stabeisen, Stahl.

same Lösung; die Härtungskohle ergiebt sich aus der Differenz (1). Eine genaue Bestimmung erscheint aber, da die Menge der Cementkohle mit der Dauer der Lösung variirt, schwierig. Wir verweisen deſshalb auch bezüglich Rinmann's weiterer Bemerkungen über diese Bestimmungen und die anzubringenden Correctionen auf Seine Mittheilung.

K. Styffe (2) hat Untersuchungen über die Elasticität, Dehnbarkeit und absolute Festigkeit von Stabeisen und Stahl verschiedenen Ursprungs bei verschiedenen Temperaturen veröffentlicht, welche von einem von der schwedischen Regierung ernannten Comité ausgeführt wurden.

P. Tunner (3) betrachtet das Roheisen als eine Verbindung von reinem Eisen mit Spiegeleisen (Fe_4C), in welchem letzteren ein Theil des Eisens durch andere Metalle und ein Theil des Kohlenstoffs durch Schwefel, Phosphor und Silicium ersetzt ist, entsprechend der allgemeinen Formel :

$$\left.\begin{matrix} Fe_4 \\ Mn_4 \\ Cu_4 \\ Al_4 \\ Ca_4 \\ Mg_4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} C \\ Si \\ S \\ P \end{matrix} + mC + nSi + qFe$$

worin mC und nSi veränderliche Mengen von abgeschiedenem Kohlenstoff und Silicium, qFe eine variable Quantität von reinem Eisen bezeichnet. Bei schnellerer oder langsamerer Abkühlung können sich noch andere Verbindungen der angeführten Elemente (Mn mit S, P und Si; Cu mit S) bilden und ausscheiden. Auch den gehärteten Stahl betrachtet Tunner als ein inniges Gemenge von

(1) Aus dem Stahl Nr. VI erhielt Rinmann 0,52 pC. Härtungskohle und 0,9 pC. Cementkohle, mit dem Graphit demnach 1,72 pC. — (2) Aus Jern contorets Annaler f. 1866 durch österreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1867, Nr. 10 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 205, 282. — (3) Aus österreich. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1867, Nr. 7 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 471.

Spiegeleisen mit reinem Eisen. Im langsam erkalteten Stahl ist das Spiegeleisen durch Ausscheidung von Kohlenstoff in graues übergegangen; dasselbe enthält daher nur noch Reste des Carburetes Fe_4C, gemengt mit Kohle und Eisen.

Reines Eisen.

Zur Darstellung von reinem Eisen schmilzt Troost (1) Roheisen in einem Tiegel von Aetzkalk mittelst einer Knallgasflamme und verstärkt zuletzt den Sauerstoffstrom zur Oxydation der fremden Bestandtheile. Die gebildete Schlacke wird von dem Tiegel aufgesogen und läfst das Eisen geschmolzen und rein zurück.

Wolframstahl.

Le Guen (2) hat gezeigt, dafs Wolframstahl nach dem Bessemer'schen Verfahren in grofsem Mafsstabe erzeugt werden kann, indem man dem in der Birne entkohlten Metall statt des Spiegeleisens Wolframeisen (3) zusetzt. Bei Anwendung von 3200 Kilogrm. grauen Roheisens und 400 Kilogrm. Wolframeisen (mit schottischem grauem Roheisen dargestellt und 6,42 pC. Wolfram enthaltend) betrug der Wolframgehalt des Productes, das die Eigenschaften eines guten Stahls besafs, 0,35 pC.; etwa die Hälfte des Wolframs war in die Schlacke gegangen. Ein mit der gleichen Menge von Roheisen und 250 Kil. Wolframeisen (entsprechend der Menge von Spiegeleisen, die dem entkohlten Metall zur Erzeugung von weichem Stahl zugesetzt wird) ausgeführter Versuch ergab ein fadiges, unbrauchbares Metall, das erst durch Umschmelzen mit Roheisen in guten Stahl überging (dieser Stahl wurde nicht untersucht).

Natrium.

R. Wagner (4) empfiehlt, Natrium zur Aufbewahrung durch Eintauchen in reines vollkommen entwässertes und nicht über 55° erwärmtes Paraffin mit einer festen Hülle

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 250. — (2) Compt. rend. LXIV, 619; J. pr. Chem. CI, 314; Chem. Centr. 1868, 752; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 430. — (3) Jahresber. f. 1866, 886. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 418; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 580; Bull. soc. chim. [2] VII, 524.

zu umgeben. — Auch in Paraffinöl soll nach einer vorliegenden Angabe (1) Natrium seinen Glanz besser als in Steinöl bewahren.

Thallium- und Magnesiumlegirungen.

Legirungen von Thallium und Magnesium können nach S. Mellor (2) durch Zusammenschmelzen in beliebigen Verhältnissen dargestellt werden und lassen sich wie Magnesium zu Draht und Bändern verarbeiten. Die Legirung mit 5 pC. Thallium ist geschmeidiger als Magnesium und haltbar, die thalliumreicheren oxydiren sich dagegen leichter. Alle diese Legirungen verbrennen langsamer und weniger lebhaft als reines Magnesium; die Flamme ist kleiner und wider Erwarten selbst bei der Legirung mit 50 pC. Thallium fast rein weifs.

Aluminiumbronze.

Zur Darstellung von Aluminiumbronze empfiehlt Evrard (3), aluminiumhaltiges Gufseisen (über dessen Darstellung für diesen Zweck Nichts angegeben ist) mit Kupfer einzuschmelzen und nach kräftiger mechanischer Bearbeitung dem langsamen Erkalten zu überlassen; die dichtere Aluminiumbronze sammelt sich am Boden des Tiegels an. Siliciumbronze soll sich in derselben Weise erhalten lassen. — Hulot (4) machte Mittheilung über einige Anwendungen, zu welchen sich die Aluminiumbronze (mit 10 pC. Aluminium) wegen ihrer Härte eignet.

Antike Bronze.

F. Stolba (5) hat die folgenden alterthümlichen Bronzegegenstände des böhmischen Museums analysirt.

I Paalstab mit 2 Oehren von Sobenic; II Paalstab mit Handhabe von Sobenic; III Ring von Jinec; IV Schwert von Roztok; V Ring von Svobodné dvory; VI Schwert von Zvolenoves; VII Ring von Tesenov;

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 252. Ueber die fabrikmäfsige Darstellung von Natrium und Magnesium findet sich eine (nur Bekanntes enthaltende) Mittheilung aus Scientific American, August 1860, 100 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 307. — (2) Chem. News XV, 245; J. pr. Chem. CIII, 508; Zeitschr. Chem. 1867, 475; Bull. soc. chim. [2] VIII, 259. — (3) Aus Annales du génie civil, Mars 1867, 189 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 136. — (4) Compt. rend. LXIV, 1097; Instit. 1867, 179; Bull. soc. chim. [2] VIII, 300. — (5) J. pr. Chem. CI, 189.

VIII Ring von Tuban; IX Ring aus einem Grabe unter Okor; X Bronze eines zerbrochenen Gefäfses von unbekanntem Fundort.

	Cu	Sn	Pb	Fe	Ag	S	Summe
I	94,50	4,69	—	0,14	0,65	Spur	99,98
II	94,62	4,3	—	0,4	0,65	Spur	99,97
III	90,04	8,57	0,45	0,37	—	Spur	99,43
IV	88,06	11,21	—	0,3	—	0,64	100,21
V	91,80	7,73	—	—	—	—	99,53
VI	88,74	8,37	1,48	1,07	—	0,34	100,00
VII	86,02	11,51	2,36	0,21	—	Spur	100,10
VIII	72,49	10,55	36,61	0,35	—	Spur	100,00
IX	83,64	10,66	5,47	0,23	—	Spur	100,00
X	90,05	9,56	—	0,39	—	Spur	100,00

Ein in einem heidnischen Grabhügel bei Teplitz gefundener, 4 MM. dicker ovaler Ring von 70 und 63 MM. Durchmesser und 20,7 Grm. Gewicht bestand aus theilweise gut erhaltenem Schmiedeeisen und war mit einer dünnen Schichte von Eisenoxyduloxyd überzogen.

Eine altamerikanische, auf dem Territorium von Medellin (Neu-Granada) gefundene, aus der Zeit vor der Eroberung stammende Legirung (in der Form einer Schüssel mit Reliefverzierungen), theilweise mit Kupferoxydul und kohlens. Kupfer incrustirt, vom spec. Gew. 10,41 und auf dem frischen Bruch von blafsrother Farbe, fand A. Damour (1) bestehend aus :

Cu	Ag	Au	Summe
52,35	11,94	35,49	99,78.

Metallüberzüge.

Eine zur electrolytischen Verplatinirung von Kupfer, Messing und Neusilber geeignete Flüssigkeit erhält man nach R. Böttger (2), indem man eine Lösung von Platinchlorid bis zur Beendigung des Aufbrausens mit kohlens. Natron versetzt, in derselben eine kleine Menge Stärkezucker auflöst und zuletzt so viel Chlornatrium zufügt, dafs

(1) Compt. rend. LXIV, 100; Instit. 1867, 26; Bull. soc. chim. [2] VII, 402; J. pr. Chem. CI, 255. — (2) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M., f. 1866—67, 65; J. pr. Chem. CIII, 311; Zeitschr. Chem. 1868, 524; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 252.

Metallüberzüge.

das aus der Flüssigkeit electrolytisch abgeschiedene Metall nicht mehr schwärzlich, sondern weifs erscheint. Kleinere Gegenstände lassen sich auch ohne Anwendung des electrischen Stroms mit einer dünnen Platinschichte überziehen, indem man sie in Contact mit Zink einige Augenblicke in diese auf 60° erwärmte Verplatinirungsflüssigkeit eintaucht.

Zur Versilberung und Vergoldung von Metallen durch Amalgamation empfiehlt H. Dufresne (1), dieselben zuerst in einer basischen Quecksilberlösung (salpeters. Quecksilberoxyd mit phosphors. und salpeters. Natron, und Cyankalium) galvanisch mit einer Quecksilberschichte, hierauf in einem Gold- oder Silberbade mit diesen Metallen und zuletzt nochmals mit Quecksilber zu überziehen und den abgewaschenen Gegenstand in einem abgeschlossenen Ofen zu glühen. Für die Gesundheit der Arbeiter soll dieses Verfahren ohne allen Nachtheil sein. — P. Christofle und H. Bouilhet (2) haben die Priorität dieses Verfahrens (unter Anwendung einer sauren Quecksilberlösung) für C. Christofle reclamirt, die Gefahrlosigkeit desselben aber bestritten. Dufresne (3) hat eine Erwiederung gegeben.

L. Cailletet (4) macht darauf aufmerksam, dafs die Amalgamirung der Metalle (auch der Zinkcylinder galvanischer Elemente) sehr leicht durch Eintauchen in (0,5 pC. Natrium enthaltendes) Natriumamalgam erreicht wird, das mit etwas Wasser bedeckt ist. Gold und Silber können alsdann in der Form von Amalgam aufgetragen werden.

Um die durch gewöhnliche Electroplattirung versilberten Gegenstände mit einem dem gegossenen Silber ähnlichen

(1) Compt. rend. LXIV, 698; Instit. 1867, 107; Zeitschr. Chem. 1867, 349; J. pr. Chem. CII, 123; Chem. Centr. 1868, 447; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 436. — (2) Compt. rend. LXIV, 758; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 439. — (3) Compt. rend. LXIV, 784; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 441. — (4) Compt. rend. LXIV, 857; Bull. soc. chim. [2] VIII, 299; Dingl. pol. J. CLXXXV, 37.

harten und glänzenden Ueberzug zu versehen, werden dieselben in englischen Fabriken gegenwärtig (1) noch in ein aus 10 Pfd. Wasser, 1 Pfd. Cyankalium, 2 Unzen Cyansilber und $1^1/_2$ Gran Schwefelkohlenstoff bestehendes („Glanzsilber-") Bad gebracht und in den Strom eines einzigen Elementes mit grofsen Platten eingeschaltet. Der Ueberzug hat schon nach 15 Minuten die erforderliche Stärke. Bei Anwendung von mehr Schwefelkohlenstoff fällt derselbe grauweifs und matt aus. Eine ähnliche Wirkung wie Schwefelkohlenstoff haben auch eine Lösung von Jod und Guttapercha in Chloroform, einige Kohlenwasserstoffe und „Schwefel mit Collodium."

L. Knaffl (2) wendet zum Schwarzfärben von Zink eine Lösung von 4 Th. schwefels. Nickeloxydulammonik und 1 Th. Schwefelsäure in 40 Th. Wasser an, in welche die blanken Gegenstände einige Augenblicke eingetaucht werden; zum Schwarzfärben von Messing eine auf 50° erwärmte Lösung von $^1/_2$ Th. Arsensäure, 1 Th. Salzsäure und $^1/_4$ Th. Schwefelsäure in 20 Th. Wasser.

Galvanoplastik.

H. Bouilhet (3) berichtete über die Fortschritte in der galvanoplastischen Darstellung von Büsten und Statuen, über Erzeugung von Gold- und Silberincrustationen und mehrfarbige Vergoldung.

Metalloïde, Säuren, Alkalien, Salze. Sauerstoff.

Bothe (4) hat über das von Tessié du Mothay beschriebene Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff (vgl. S. 125) berichtet. 40 Kilogrm. einer Mischung von 4 Th.

(1) Nach einer Angabe in Mechanic's Magazine, Novemb. 1866, 269 und hieraus in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 286. — (2) Aus polytechn. Centralbl. 1867, 932 in Chem. Centr. 1868, 96. — (3) Aus Bull. de la société d'encouragement, Juni 1867, 377 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 443. — (4) Bull. soc. chim. [2] VIII, 451; Phil. Mag. [4] XXXV, 456.

Braunstein und 6 Th. kohlens. Natron, die nach dem Glühen im Luftstrom 74,6 pC. mangans. Natron enthielt, gaben mit überhitztem Wasserdampf 1672 Liter Sauerstoff (bei 0° und 760 MM. Druck), etwa 83 pC. der theoretischen Menge entsprechend.

Wasserstoff. Giffard (1) beschrieb die Darstellung von unreinem Wasserstoff (Wassergas) durch Zersetzung von Wasserdampf mittelst glühender Coaks. Heurtebise (2) hat dieses längst bekannte Verfahren (3) in der Weise modificirt, dafs Kohlenoxyd durch Einwirkung von Kohlensäure auf Holzkohle in einer Retorte entwickelt und in einer zweiten zum Glühen erhitzten Retorte mit Wasserdampf zusammengeleitet wird. Genauer ist die Darstellungsweise nicht beschrieben.

Graphit. Ch. Mène (4) analysirte englische Graphittiegel von ausgezeichneter Qualität und fand für drei Proben :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Graphit	HO	CaO	X*)
I	51,40	22,00	3,50	20,00	1,80	0,20	1,10
II	45,10	16,65	0,95	34,50	2,50	0,00	0,30
III	50,00	20,00	1,30	25,50	3,00	0,50	0,50

*) Verlust.

Brom, Jod. Paraf und Wanklyn (5) wurde ein Verfahren zur Gewinnung von Brom und Jod patentirt, nach welchem die Tange mit einer Mischung von 3 Th. Aetznatron und 1 Th. Aetzkali auf von Unten erhitzten Bleiplatten eingeäschert werden. Das Product enthält neben Chlor-, Brom- und Jodmetall auch oxals. und essigs. Salze. Die vorge-

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 450. — (2) Aus les Mondes, September 1867, 147 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 393. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 663; f. 1859, 745; f. 1860, 712 und besonders Jahresber. f. 1861, 893. — (4) Compt. rend. LXIV, 1093; Dingl. pol. J. CLXXXV, 373. — Die Anfertigung von poröser absorbirender Kohle, durch Mischen von Holzkohle, Knochenkohle und Sägemehl mit Theer und Asphalt, Pressen in Formen und schwaches Glühen unter einer Decke von Sand und Kohlenstaub wurde beschrieben Bull. soc. chim. [2] VIII, 453; Dingl. pol. J. CLXXXV, 20. — (5) Bull. soc. chim. [2] VII, 89.

schriebene weitere Behandlung desselben ist nach der vorliegenden Mittheilung durchaus unverständlich (1).

Schwefel.

Zur Gewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen leitet L. Mond (2) in dieselben, ohne sie aus den Auslaugekästen zu entfernen, während 12 bis 24 Stunden mittelst eines Ventilators einen Luftstrom ein, bis sie unter beträchtlicher Erhitzung eine gelbgrüne Farbe angenommen haben, unterwirft sie dann einer methodischen Auslaugung und wiederholt dieselbe Behandlung noch einige Male. Die Oxydation soll so geleitet sein, dafs die Lauge auf 1 Aeq. unterschwefligs. Salz 2 Aeq. Sulfuret enthält (bei unvorsichtiger Oxydation wird das unterschwefligs. Salz unter Bildung von schwefligs. Kalk und Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium weiter zersetzt). Man fügt nun allmälig die zur Sättigung des (als Schwefelmetall und unterschwefligs. Salz vorhandenen) Kalks erforderliche, in der unten angegebenen Weise bestimmte Menge von Salzsäure zu, mit der Vorsicht, die Flüssigkeit schwach alkalisch zu lassen, und erhitzt durch einen Dampfstrom auf etwa 60°. Der abgeschiedene fast reine Schwefel wird gewaschen und eingeschmolzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr $^{3}/_{5}$ der in den Rückständen enthaltenen Menge; der Rest bleibt als schwefligs. und schwefels. Kalk zurück. — Zur Prüfung der Laugen titrirt Mond 1) das unterschwefligs. Salz mit Jodlösung, nach der vorläufigen Zersetzung der Schwefelmetalle und der Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle durch überschüssiges Chlorzink; 2) eine zweite Probe mit Jodlösung und Stärke bis zur blauen Färbung und hierauf nach der Entfärbung durch unterschwefligs. Natron mit

(1) Das essigs. Salz soll „nach bekannten Methoden" abgeschieden, der Rückstand in Kalksalze verwandelt und dieses „Gemenge von oxals. Kalk, Brom- und Jodcalcium" durch eine hinreichende Quantität von Schwefelsäure zersetzt werden. Die Oxalsäure erhalte man durch Abdampfen krystallisirt, Brom- und Jodwasserstoff bleiben in der Mutterlauge. — (2) Chem. News XV, 183; XVI, 27, 41; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 457; CLXXXV, 382.

Aetznatron bis zur Neutralisation. Nach den Gleichungen I $CaSx + J = CaJ + Sx$; II $CaS, HS + 2J = CaJ + S_2 + HJ$; III $HJ + NaO = NaJ + HO$ ergiebt die zweite Titrirung mit Jod die Gesammtmenge an unterschwefligs. Salz, Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff - Schwefelmetall; die Titrirung mit Natron den Schwefelwasserstoffgehalt.

Schweflige Säure.

P. Spence (1) besprach die unmittelbare Verwerthung der bei der Röstung kiesiger Kupfererze (vgl. S. 888) erhaltenen schwefligen Säure zur Schwefelsäurefabrikation (2).

Schwefelsäure.

Tardani und de Susini (3) wurde ein Verfahren zur Fabrikation der Schwefelsäure patentirt, welches im Princip mit dem englischen übereinstimmt, von diesem aber durch die Verbrennungsweise des Schwefels, durch den Wegfall der grofsen Bleikammern und folglich durch ökonomischere Einrichtungen abweicht. Der Schwefel (oder Kies) wird in comprimirter Luft verbrannt, der Gasstrom mit Wasser gewaschen, hierauf erhitzt und nun zuerst in den Dénitrificateur, eine mit Blei ausgeschlagene Kammer von 1,20 Cub.-Met. Capacität, in welche die gebildete Schwefelsäure aus dem Reactionsraum einfliefst, geleitet, um der Schwefelsäure, ehe diese zu den Concentrationsgefäfsen gelangt, die letzten Reste von Stickoxyden zu entziehen. Das hier austretende Gas gelangt mit einem Strom von comprimirter Luft in den Reactionsraum, eine mit Vorrichtungen zur innigen Mischung der Gase versehene Bleikammer von 3,5 Cub.-Met. Capacität, in welche bei Beginn der Operation eine Schichte schwacher Schwefelsäure (von 58° Baumé) und darüber eine Schichte von Salpetersäure (25° Baumé) gegossen wird. Die Gase strömen durch die Salpetersäure. Den Schlufs des Apparates

(1) Chem. News XVI, 159; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 409. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 714. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 295; Chem. Centr. 1868, 1019.

macht ein System von mit Coaks gefüllten Waschgefäfsen von 1 Cub.-Met. Capacität, in welchen die aus dem Reactionsraum austretenden Gase einem Strom von Wasser oder schwacher Salpetersäure begegnen, um ihren Gehalt an Oxyden des Stickstoffs in Salpetersäure zu verwandeln. Der ganze Apparat soll nur den 40ten Theil des Raumes gewöhnlicher Kammerapparate einnehmen und selbst bei Anwendung arsenhaltiger Kiese reine Schwefelsäure liefern (1). — Ch. A. R. Wright (2) hat die Quellen der Verluste bei der Fabrikation der Schwefelsäure besprochen.

Salpetersäure.

R. Wagner (3) machte, wie früher Kuhlmann (4), auf die leichte Zersetzbarkeit des salpeters. Natrons durch Erhitzen mit Thonerdehydrat oder (aus Wasserglas abgeschiedener) Kieselsäure zum Zweck der technischen Darstellung der Salpetersäure aufmerksam.

Ammoniak.

Coste und Taupin de Rosnay (5) schlagen zur Gewinnung des Ammoniaks aus sehr verdünnten Flüssigkeiten vor, dieselben mit phosphors. Magnesia zu versetzen und den getrockneten Niederschlag mit Kalk gemengt in eisernen Retorten zu glühen. — G. Lunge (6) beschrieb die industrielle Destillation der Knochen, die Darstellung von schwefels. Ammoniak und von Superphosphat.

Aetznatron.

Käufliches krystallisirtes Natronhydrat I, und geschmolzenes II fand Apjohn (7) in 100 Th. bestehend aus

(1) Vgl. über angeblich ebenfalls vortheilhafte Fabrikationsweisen der Schwefelsäure ohne Anwendung von Bleikammern Jahresber. f. 1847-48, 1041; f. 1849, 640; f. 1861, 897; f. 1866, 845. — (2) Chem. News XVI, 93, 107. — (3) Wagner's technischer Jahresbericht XI, 249; Dingl. pol. J. CLXXXIII, 76; Bull. soc. chim. [2] VII, 361. — (4) Jahresber. f. 1862, 660. — (5) Aus Ann. du génie civil 1867, December, 807 in Bull. soc. chim. [2] IX, 254. — (6) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 503. — (7) Nach einer Mittheilung von C. R. C. Tichborne, Laboratory I, 97. — Die fabrikmäfsige Darstellung von reinem Aetznatron aus Natrium wurde beschrieben in Chem. News XV, 306.

	NaO, HO	HO*)	NaO, CO_2	NaCl	NaO, SO_3	KO	SiO_2	Fe_2O_3, Al_2O_3
I	66,31	30,85	0,57	1,88	0,39	—	—	—
II	82,18	0,74	2,75	6,96	7,23	Spur	0,11	0,03.

*) Krystallwasser.

Soda.

J. Kolb war bei Seinen Untersuchungen (1) über Sodabildung zu dem Resultat gekommen, dafs für dieselbe die Gegenwart von freier aus den Heerdgasen oder von der Reduction des schwefels. Natrons stammender Kohlensäure erforderlich ist; die regelmäfsige Erzeugung von Soda in geschlossenen Tiegeln war Ihm nicht gelungen. A. Scheurer-Kestner (2), mit Dessen Beobachtungen (3) diese Angaben nicht übereinstimmen, hat nun durch eine Reihe von Versuchen gezeigt, dafs die Umsetzung zwischen Schwefelnatrium und kohlens. Kalk allerdings direct erfolgt. Um dem Einwand zu begegnen, dafs bei der Darstellung von Soda in Thontiegeln die die poröse Wand durchdringenden Feuerungsgase von Einflufs sind, benutzte Er als Wärmequelle die fertige glühend geschmolzene Rohsoda, in welche die mit den Mischungen beschickten und verschlossenen Porcellantiegel (von 50 CC. Inhalt) eingesetzt wurden. Es ergaben sich folgende Thatsachen. 1) Eine Mischung von 100 Th. schwefels. Natron, 16 Th. Kohle und 70 Th. kohlens. Kalk liefert eine poröse, der Rohsoda ähnliche Schmelze, deren löslicher Theil bis 92 pC. kohlens. Natron enthalten kann. 2) Kohlens. Kalk oder eine Mischung von kohlens. Kalk und Kohle wird bei derselben Temperatur nicht verändert. 3) Durch Zusammenschmelzen von Schwefelnatrium mit kohlens. Kalk wird ebenfalls Soda erhalten. 4) Setzt man der gewöhnlichen, aus Kreide, Sulfat und Kohle gemischten Beschickung Aetzkalk zu, so ist die Schmelze nichts destoweniger frei von Aetzkalk,

(1) Jahresber. f. 1866, 849. — (2) Ann. chim. phys. [4] XI, 220; Compt. rend. LXIV, 615; Bull. soc. chim. [2] VII, 217; Dingl. pol. J. CLXXXV, 214; Zeitschr. Chem. 1867, 350. — (3) Jahresber. f. 1864, 765.

Soda.

da dieser durch die entwickelte Kohlensäure wieder in kohlens. Salz verwandelt wird. Die Kreide kann daher auch im Tiegel durch Aetzkalk ersetzt werden, wenn genügend Kohlensäure vorhanden ist. Eine Mischung von 28 Th. Kalk, 71 Th. schwefels. Natron und 18 Th. Holzkohle gab im Porcellantiegel eine Schmelze, deren löslicher Theil bis 94 pC. kohlens. Natron enthielt. Hieraus folgt, dafs sich das Schwefelnatrium im Augenblick seiner Bildung sowohl bei Anwendung von kohlens. Kalk als von Aetzkalk immer mit kohlens. Kalk umsetzt. — Der in dem Flammenofen stattfindende Vorgang ist demnach folgender. Die Beschickung, welche auf der Ofensohle eine mehrere Centimeter hohe Schichte bildet, wird zuerst an ihrer Oberfläche reducirt und der kohlens. Kalk in Folge der höheren Temperatur theilweise in Aetzkalk verwandelt, der aber bei dem Umkrüken durch die von der Reduction der tieferen Schichten stammende Kohlensäure wieder in kohlens. Kalk übergeht. Wenn die Reduction und die Umsetzung des Schwefelnatriums mit dem kohlens. Kalk stattgefunden hat und die Kohlensäureentwickelung folglich nahezu beendigt ist, so steigt die Temperatur der Schmelze und nun erst erfolgt die Zersetzung des überschüssigen Kalksteins durch Kohle, unter Bildung von Kohlenoxyd, wodurch die sich verdickende Masse porös wird. Der ganze Procefs verläuft demnach in drei Phasen, entsprechend den Gleichungen : I $NaSO_4 + 2C = NaS + C_2O_4$; II $NaS + CaCO_3 = NaCO_3 + CaS$; III $CaCO_3 + 2C = CaO + 2CO$. Den Nutzen der Anwendung von überschüssigem Kalkstein sieht Scheurer-Kestner jetzt darin, dafs derselbe die Reaction durch vervielfältigten Contact erleichtert und durch die Bildung von Aetzkalk und folglich (beim Auslaugen) von Aetznatron die Einwirkung des gelösten kohlens. Natrons auf das Schwefelcalcium hindert (1). Der Ueberschufs von Kohle ist sowohl zur

(1) Jahresber. f. 1866, 852.

Soda. Bildung von Aetzkalk und Kohlenoxyd als deshalb erforderlich, weil die Heerdgase stets mindestens noch 10 pC. Sauerstoff enthalten.

J. Hargreaves (1) machte Mittheilung über die Quellen der Verluste bei der Sodafabrikation (Verdampfung, unvollständige Umsetzung, Oxydation u. a.) und deren Beseitigung. Bei zu hoher Temperatur soll nach Ihm eine allotropische Modification des Schwefelmetalls entstehen, welche sich mit dem kohlens. Kalk nicht umsetze. Auch Ch. A. R. Wright (2) erörterte denselben Gegenstand. Der Verlust an Schwefelsäure ist nach Demselben um so erheblicher, je vollständiger das Kochsalz zersetzt wird und kann 1 bis 12 pC. der angewandten Menge betragen. Nach Wright's Bestimmungen (3) der Producte einiger im gröfsten Mafsstabe ausgeführten Operationen wurden von 100 Th. theoretisch zu erwartenden kohlens. Natrons nur 89,93 pC. als lösliches Salz in der Schmelze erhalten, welche Menge sich bei dem Auslaugen durch weitere Verluste auf 79,8 pC. reducirte. Bemerkenswerth ist, dafs ein nicht unerheblicher Antheil (5,94 pC. der theoretischen Ausbeute bei Wright's Versuchen) dem Rückstand weder durch Auslaugen in der Kälte, noch durch längeres Kochen mit Wasser entzogen werden kann, wie Wright vermuthet in Folge der Bildung von unlöslichem kohlens. Natronkalk beim Auslaugen. Der in Folge der nicht ganz vollständigen Auslaugung in dem Rückstand bleibende Antheil von löslichem kohlens. Natron betrug 3,61 pC. Bei dem Verdampfen der oxydirten Lauge beobachtete Wright die Bildung eines krystallinischen Niederschlags, der neben kohlens. Natron, schwefels. Natron und Chlornatrium ein im Wasser ganz unlösliches Natron-Thonerde-Silicat enthielt.

(1) Chem. News XV, 219, 232. — (2) Chem. News XVI, 17. — (3) Chem. Soc. J. [2] V, 407.

Brisse (1) hat zur Fabrikation von Soda die Zersetzung des kiesels. Natrons mittelst kohlens. Kalk vorgeschlagen. Das kiesels. Salz wird durch Einschmelzen von Kochsalz mit pulveriger Kieselsäure unter Zuleiten von Wasserdampf und beständiger mechanischer Bearbeitung erhalten und zuletzt mit kohlens. Kalk heftig geglüht. Der kiesels. Kalk bleibt beim Auslaugen zurück. — Ch. Kessler (2) verwandelt zu demselben Zweck das Kochsalz in chroms. Salz, um dieses durch Kohle zu zerlegen. Das Kochsalz wird mit Chromoxyd, oder mit Chromoxyd und Manganoxyd, mit Chromeisen oder chroms. Blei innig gemischt, zum Rothglühen erhitzt und nun bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung mit Wasserdampf behandelt. Das Product wird aus dem Ofen gezogen, mit Kohle gemischt und abermals zum Dunkelrothglühen erhitzt. Das bei dem Auslaugen zurückbleibende Chromoxyd kehrt in die Fabrikation zurück. Das Verfahren wurde in Frankreich patentirt.

Kochsalz.

v. Kripp (3) berichtete über die Abscheidung der organischen Substanz aus dem rohen Seesalz durch Versetzen der siedenden Lösung mit Alaun, und über das Raffiniren dieses Salzes durch Waschen mit einer heifs gesättigten Lösung von Chlornatrium (das Rohsalz enthielt NaCl 92,7 pC.; MgCl 0,4 pC.; CaO, SO_3 0,5 pC.; das gewaschene NaCl 94 pC.; MgCl 0,14 pC.; CaO, SO_3 0,37 pC.). — Die Unzulässigkeit der Anwendung verzinkter oder im Innern mit Zinkblech beschlagener Eisenpfannen zum Verdampfen von Kochsalzlaugen hat A. Siersch (4) durch die S. 257 angeführten Versuche dargethan. Der Abdampfrückstand einer Kochsalzlösung, die bei gewöhnlicher Temperatur mit granulirtem Zink in Berührung geblieben war, enthielt 2 pC. Chlorzinknatrium und 0,80 pC. Zinkoxyd, nach län-

(1) Aus Annales du génie civil, Mars 1867, 192 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 134. — (2) Bull. soc. chim. [2] VIII, 299. — (3) Aus österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1867, 142 in Chem. Centr. 1867, 493. — (4) In der S. 257 angeführten Abhandlung.

gerem Kochen der Lauge mit Zink 3,36 pC. Chlorzinknatrium und 4,05 pC. Zinkoxyd; der abgedampfte Rückstand einer Lauge, die in einer verzinkten Eisenpfanne auf 100° erhitzt worden war, 0,29 pC. Chlorzinknatrium und 0,21 pC. Zinkoxyd. Zinkhaltiges Kochsalz läfst sich durch Umkrystallisiren nicht zinkfrei erhalten.

Aetzbaryt.

Rivière (1) hat ein Verfahren zur fabrikmäfsigen Darstellung von Aetzbaryt beschrieben, welches darin besteht, den schwefels. Baryt mit $^1/_8$ seines Gewichtes gepulverter Steinkohle zu glühen, die wässerige Lösung des Schwefelbaryums durch die bei der Reduction entwickelte Kohlensäure zu zersetzen und schliefslich den gefällten kohlens. Baryt durch Glühen mit $^1/_{10}$ gepulverter Steinkohle zu zerlegen. A. Scheurer-Kestner (2) hat bei Versuchen nach diesen Angaben constatirt, dafs 1) die Reduction des schwefels. Baryts zwar leichter mit Steinkohle als mit Holzkohle erfolgt, von der ersteren aber ebenfalls eine gröfsere Menge erfordert; 2) zur vollständigen Fällung der Lösung des Schwefelbaryums ein sehr grofser Ueberschufs von Kohlensäure nothwendig ist und dafs gleichwohl eine Schwefelverbindung mit abgeschieden wird (das gefällte kohlens. Salz ergab durch Oxydation 4,38 pC. schwefels. Baryt), und 3) dafs der gefällte kohlens. Baryt, selbst wenn er mit $^1/_5$ Steinkohle geglüht wird, doch nur zu etwa $^3/_4$ in Baryt übergeht. Witherit und das vorher geglühte künstlich dargestellte Carbonat werden nur zu einem viel geringeren Betrag zerlegt. — Tessié du Mothay (3) glüht eine Mischung von kohlens. Baryt, Pech und Holzkohle im Flammenofen und leitet zuletzt einen Strom von Sauerstoff auf die Ofensohle, wodurch die Kohle verbrennt, die erzeugte Kohlensäure aber in Folge der hohen Temperatur

(1) Nach einem Bericht von A. Scheurer-Kestner aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse XXXVI, 448 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 291. — (2) Ebendaselbst. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 454; Chem. Centr. 1868, 20.

nicht vom Baryt gebunden wird. (Luft ist zu demselben Zweck nicht anwendbar.) Der erhaltene Baryt soll bis auf einen geringen (einige Procente betragenden) Alkaligehalt rein sein.

Chlorkalk.

A. Scheurer-Kestner (1) kam bei einigen Versuchen über die Bildung des Chlorkalks zu dem Resultat, dafs eine mäfsige Steigerung der Temperatur (bis etwa 55°) in Folge der Erwärmung bei der Absorption des Chlors nicht nachtheilig ist, überschüssiges Chlor aber den chlorometrischen Titer verringert und zwar wie es scheint durch Bildung von chlorigs. Salz (vgl. S. 193). Bei dem Sättigen einer dickeren Lage von Kalkhydrat mit Chlor ist die oberste Schichte des Productes immer ärmer an bleichender Verbindung als die darunter liegende. — C. R. A. Wright (2) besprach die Verluste bei der Fabrikation des Chlorkalks; A. Bobierre (3) das (bekannte) Verhalten desselben im Lichte (vgl. auch S. 158). — G. Lunge (4) und Wright (5) haben Ihre Erfahrungen über die analytischen Arbeiten in der Soda-, Schwefelsäure- und Bleichkalkfabrikation veröffentlicht.

Chlorcalcium.

Für die Verwendung des Chlorcalciums zu verschiedenen Zwecken haben J. Nicklès (6) und J. Hargreaves (7) Vorschläge gemacht.

Phosphors. Kalk.

Nach Versuchen von Piccard (8) wird Tricalciumphosphat (und zwar sowohl die Knochenasche als das frisch gefällte Salz) durch Schwefelsäure in ganz analoger Weise wie durch Salzsäure, und nicht wie A. Crum (9) gefunden hatte, in gröfserer Menge zersetzt. Dafs sich in manchen

(1) Compt. rend. LXV, 894; Bull. soc. chim. [2] IX, 159; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 161; Chem. Centr. 1868, 741. — (2) Chem. News XVI, 126. — (3) Compt. rend. LXV, 803; Bull. soc. chim. [2] IX, 172; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 158; Chem. Centr. 1868, 740. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 205. — (5) Chem. News XVI, 151, 170, 178. — (6) Aus Moniteur industriel 1867, März, in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 311. — (7) Chem. News XVI, 131. — (8) Aus Schweizer. pol. Zeitschr. XI, 156 in Zeitschr. Chem. 1867, 187. — (9) Jahresber. f. 1847-48, 341.

Phosphors. Kalk.

Sorten von Superphosphat (welche Piccard für die besseren hält) weniger lösliche Phosphorsäure findet, als ihrem Schwefelsäuregehalt entspricht, beruht nach Demselben auf der Einwirkung des sauren Phosphates auf das noch unaufgeschlossene. Freie Schwefelsäure ist in dem Superphosphat gewöhnlich nicht enthalten. — Auch H. Unger (1) fand, dafs in Superphosphaten, in welchen nicht alles Tricalciumphosphat zersetzt wurde, der Gehalt an löslicher Phosphorsäure nach einiger Zeit abnimmt. Er schliefst aus einigen Versuchen, dafs die lösliche Phosphorsäure in diesem Präparat nicht als saures Kalksalz, sondern als freie Säure existirt, welche bei der Behandlung mit Wasser das basische Salz in Lösung überführt. Er empfiehlt zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure, das Superphosphat successiv mit kaltem und siedendem Wasser und mit verdünnter Essigsäure (welche das unzersetzte Phosphat nicht löst) auszuziehen.

Norrington(2) empfiehlt die Behandlung mit Salzsäure, um Gemengen von phosphors. mit viel kohlens. Kalk den letzteren zu entziehen (gelöster phosphors. Kalk wird durch Neutralisiren wieder abgeschieden), oder um mit Thon, Eisenoxyd und anderen Substanzen gemischten phosphors. Kalk zu lösen und aus der Lösung durch Kalkmilch wieder zu fällen.

Schwefels. Magnesia.

Mirus (3) und J. H. Swindells (4) beschrieben die Darstellung der schwefels. Magnesia.

Schwefels. Thonerde.

Die wässerige Lösung der neutralen schwefels. Thonerde (und des Alauns) wird nach C. Giseke (5) durch eine mit destillirtem Wasser bereitete Blauholzabkochung

(1) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1867, 154 in Zeitschr. Chem. 1867, 669. — (2) Aus Mechanic's Magazine, August 1867, 127 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 237. — (3) N. Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 92. — (4) Chem. News XV, 178; Dingl. pol. J. CLXXXV, 219; Chem. Centr. 1868, 143. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 43; Zeitschr. anal. Chem. VI, 255; Bull. soc. chim. [2] VII, 361.

(1 Th. Decoct von 1 Th. Holz) tief violettroth, eine freie Säure enthaltende nur bräunlichgelb bis roth gefärbt. 0,1 pC. freie Schwefelsäure läfst sich mittelst dieses Reagens in der schwefels. Thonerde noch erkennen und durch Titriren mit Natronlauge bis zum Eintritt der violetten Färbung auch bestimmen. Absoluter Alkohol entzieht zwar der schwefels. Thonerde die freie Säure, löst aber zugleich eine kleine Menge des neutralen Salzes.

Manganverbindungen.

W. Weldon (1) fällt die bei der Entwickelung von Chlor erhaltenen Manganlösungen zur Regenerirung von Braunstein im Entwickelungsgefäfs mit Kalkhydrat und leitet einen Luftstrom ein, um das Oxydul höher zu oxydiren. Die Chlorcalciumlösung wird nach der Klärung abgezogen. Das gebildete Oxyd soll durchschnittlich 55 pC. Superoxyd entsprechen. Esquiron und Gouin (2) schlagen zu demselben Zweck vor, die neutralisirte Manganlösung wieder mit Chlorkalk zu fällen. — Für technische Zwecke stellt Tessié du Mothay (3) übermangans. Natron dar, indem Er die Lösung von 3 Aeq. mangans. Natron (S. 899) mit 2 Aeq. schwefels. Magnesia versetzt. Der nach der Gleichung $3(NaO, MnO_3) + 2(MgO, SO_3) + 2HO = 2(MgO, HO) + MnO_2 + 2(NaO, SO_3) + NaO, Mn_2O_7$ ohne Entwickelung von Sauerstoff gebildete Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit zum Bleichen u. a. verwendet.

Zinnverbindungen.

Die technische Darstellung von Zinnpräparaten beschrieb M. Kössler (4).

---

(1) Laboratory I, 445; Chem. News XVI, 125; aus Mechanic's Magazine, Septemb. 1867, 179 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 129; J. pr. Chem. CII, 478; Bull. soc. chim. [2] VIII, 449 und IX, 166 mit Bemerkungen von E. Kopp, welcher die Oxydation schwierig ausführbar und das Verfahren überhaupt nicht vortheilhaft findet. — (2) Aus Annales du génie civil, 1867, 270 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 187. — (3) Aus Bulletin de la société d'Encouragement, Juli 1867, 472 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 455; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 231. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 88; Bull. soc. chim. [2] IX, 244.

Schiefspulver und Verwandtes.

H. Wagner (1) beschrieb die Anfertigung von Phosphor- und Antiphosphorzündhölzchen. Die letzteren sind mit phosphorfreier Zündmasse versehen und werden an einer mit amorphem Phosphor überzogenen Fläche gerieben (2).

F. v. Uchatius (3) hat Seine (artilleristische) Pulverprobe (4) modificirt. Pool (5) gab Vorschriften zur Bereitung langsam verbrennender explosiver Gemenge aus Leim, salpeters. Salzen und Schwefel (6). A. Nobel (7) machte weitere Mittheilung über Bereitung und Anwendung des Nitroglycerins. Zur Darstellung der Säuremischung löst derselbe 1 Th. salpeters. Kali oder Natron in $3^1/_2$ Th. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. und kühlt die Mischung auf 0^0 ab, um das saure schwefels. Salz auskrystallisiren zu lassen. C. A. Richter (8) hat über Sprengversuche mit Nitroglycerin günstig berichtet.

F. A. Abel (9) hat weitere Untersuchungen über Schiefsbaumwolle (10) veröffentlicht, die das Verhalten der-

(1) Aus Gewerbeblatt für das Grofsherzogthum Hessen 1867, Nr. 30-32 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 62. — (2) Für die Zündmasse werden 11 Th. chlors. Kali, 1,5 Th. Schwefelkies, 1 Th. Braunstein, 2 Th. zweif.-chroms. Kali und 1,5 Th. Glaspulver mit zähem Gummischleim zum Teig verarbeitet. Zum Ueberzug der Reibfläche dient eine Mischung von 9 Th. amorphem Phosphor, 7 Th. Schwefelkies, 3 Th. Glaspulver und 1 Th. in Wasser gelöstem Leim. — (3) Wiener acad. Ber. LXVI (2. Abth.), 380. — (4) Jahresber. f. 1865, 783. — (5) Compt. rend. LXVI, 347; J. pr. Chem. CIV, 319. — (6) 2 Th. gewaschener Leim werden mit wenig Salpetersäure gelöst, erwärmt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit kohlens. Baryt gesättigt, unter Zusatz von 1 Th. Schwefel verdampft, wieder gelöst und mit 6 Th. Salpeter zur Trockne gebracht. Oder dem in warmem Wasser gelösten Leim setzt man den Schwefel und einen Theil des Salpeters zu, erhitzt bis zur Lösung des Salpeters und verdampft mit dem Rest desselben zur Trockne. — (7) Aus bayerisches Kunst- und Gewerbeblatt 1866, 684 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 221. — (8) Aus Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1867 in Chem. News XVI, 248. — (9) Aus Philos. Transact. 1867, I in Chem. Soc. J. [2] V, 505; im Auszug Lond. R. Soc. Proceed. XVI, 417; Phil. Mag. [4] XXXIII, 544; Sill. Am. J. [2] XLIV, 288; Chem. News XV, 203; Bull. soc. chim. [2] VII, 527. — (10) Die Jahresber.

selben gegen Luft, Licht und Wärme zum Gegenstand haben und deren Resultate sich in Folgendem zusammenfassen lassen. Schiefsbaumwolle, welche aus gut gereinigter Baumwolle genau nach dem von v. Leuk vorgeschriebenen Verfahren (1) dargestellt wurde, läfst sich im trockenen Zustand ohne weitere Veränderung als die Entwickelung eines schwachen eigenthümlichen Geruchs und eine allmälige geringe Säurebildung, die sich indessen erst bei längerer Berührung mit Lackmuspapier zu erkennen giebt, aufbewahren. Sie wird durch das diffuse Tageslicht sowohl an der freien Luft als in geschlossenen Gefäfsen nach dem Ergebnifs $3^1/_2$jähriger Beobachtung nicht alterirt, verändert sich aber im directen Sonnenlicht bei lange fortgesetzter Einwirkung allmälig, sehr wenig im gewöhnlichen Zustande von Trockenheit, etwas mehr, aber immer unerheblich, im feuchten oder nassen Zustande; hierbei nimmt sie saure Reaction an. So veränderte Schiefsbaumwolle läfst sich indessen, wenn sie alsbald in fest zu verschliefsende Gefäfse gebracht wird, lange Zeit ohne weitere Zersetzung aufbewahren. — Die normale Entzündungstemperatur der Schiefsbaumwolle fand Abel bei 150° liegend; unter besonderen Bedingungen kann schon bei 136° oder bei langsamem Erhitzen sehr lockerer Massen erst gegen 205° Entzündung eintreten. Wird die Temperatur nur sehr allmälig gesteigert, so zersetzt sich die Schiefsbaumwolle ohne Entzündung und geht in eine braune nicht explosive Substanz über. Vollkommen reine Trinitrocellulose sowohl als die niedrigeren Nitrirungsstufen (Collodiumbaumwolle) widerstehen Temperaturen von nahe 100°

Schiefspulver und Verwandtes.

f. 1866, 860 angeführte Untersuchung findet sich in ausführlicherer Abhandlung in den Philos. Transact. 1866 und hieraus in Chem. Soc. J. [2] V, 310. Abel giebt hier noch an, dafs bei Verringerung des Verhältnisses der Säuremischung (18 Th.) zu Baumwolle (1 Th.) der Gehalt an niederen, in Aetheralkohol löslichen Nitroverbindungen steigt, und dafs in manchen Sorten Schiefsbaumwolle von Hirtenberg und Stow-market dieselben bis 14 pC. betrugen. — (1) Jahresber. f. 1864, 796 ff.

Schiefspulver und Verwandtes.

sehr gut. Die Säurebildung, welche beim Erhitzen der gewöhnlichen Schiefsbaumwolle stattfindet und den Fortgang der Zersetzung beschleunigen kann, rührt von den Nitroproducten der fremden, in der Baumwolle enthaltenen Substanzen her, welche durch den Reinigungsprocefs nicht vollständig entfernt werden. Wird diese Säure sogleich neutralisirt, so ist die weitere Zersetzung gehemmt. Gewöhnliche Schiefsbaumwolle, die mit 1 pC. kohlens. Natron, am besten in Lösung, imprägnirt ist, widersteht noch Temperaturen, bei welchen selbst die reine Trinitrocellulose verändert wird, und ihre Eigenschaften sind durch diesen Zusatz, bis auf eine etwas verlangsamte Explosion und schwache Rauchbildung bei der Verbrennung, nicht modificirt. Wasser conservirt die Schiefsbaumwolle vollkommen, selbst bei andauerndem Erhitzen auf 100°, nicht aber bei anhaltender Einwirkung von intensivem Sonnenlicht. Auch die nur feuchte Schiefsbaumwolle, wie sie durch möglichst starkes Auspressen nach dem Auswaschen erhalten wird, zeigt nach mehrjähriger Aufbewahrung in fest verschlossenen Gefäfsen nicht die geringste Spur von freier Säure. Dieser Zustand empfiehlt sich daher als der geeignetste zur Lagerung und zum Transport gröfserer Massen. Löst man in dem letzten Waschwasser die erforderliche Menge von kohlens. Natron auf, so ist die ausgeprefste Schiefsbaumwolle mit Alkali imprägnirt und daher auch nach dem Austrocknen in allen Klimaten haltbar. — Die abweichenden, von Pelouze und Maurey (1) sowie von früheren Beobachtern erhaltenen Resultate haben nach Abel ihren Grund in der verschiedenen Bereitung und ungenügenden Reinigung des Productes. — Nach W. L. Scott (2) explodirt Schiefsbaumwolle in Berührung mit den Alkalimetallen (nicht aber mit den Amalgamen derselben) sogleich, auch bei Vermeidung aller Reibung. Andere

(1) Jahresber. f. 1864, 800. — (2) Rep. 35 Br. Assoc., Notices and Abstracts, 35; J. pr. Chem. CI, 447; Bull. soc. chim. [2] IX, 383.

Metalle zeigen diese Wirkung nicht; nur gepulvertes Arsen veranlafst Explosion beim Schlag.

Zur Darstellung des explosiven chroms. Diazobenzols (1) wurde Caro und Griefs (2) ein Verfahren patentirt, welches darin besteht, 1 Aeq. salzs. Anilin mit 2 Aeq. Salzsäure zu mischen, der kalten Mischung allmälig 1 Aeq. salpetrigs. Kalk in concentr. Lösung in kleinen Antheilen zuzusetzen und sobald die Entwickelung von Stickstoff die Beendigung der Reaction anzeigt, die chroms. oder chlorochroms. Verbindung durch Zusatz von 1 Aeq. zweifach-chroms. Kali mit 1 Aeq. Salzsäure, ebenfalls in concentr. Lösung zu fällen.

Cement, Thon, Glas. Verschiedene Cemente.

Nach H. Schwarz (3) besitzt die aus dem natürlichen Magnesit durch Brennen bei möglichst niedriger Temperatur bereitete Magnesia ebenso, wie diefs Deville (4) für die aus anderen Verbindungen dargestellte gefunden hat, hydraulische Eigenschaften. Der mit wenig Wasser daraus bereitete Teig erstarrt in etwa 12 Stunden, widersteht alsdann der Einwirkung des Wassers und nimmt nach längerem Liegen in demselben die Härte des besten Portlandcementes an. — Auch eine Mischung von Magnesia mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium (vom spec. Gew. 1,16 bis 1,26) erhärtet nach Sorel (5) in kurzer Zeit, unter Bildung von gewässertem basischem Chlormagnesium zu einer festen, durch Wasser unangreifbaren Masse. Die teigige Mischung ist sehr plastisch und

(1) Jahresber. f. 1862, 339; f. 1864, 434; f. 1866, 451, 467. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 270. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 25; Bull. soc. chim. [2] IX, 78. — (4) Jahresber. f. 1865, 174. — (5) Compt. rend. LXV, 102; Instit. 1687, 227; Dingl. pol. J. CLXXXV, 292; Zeitschr. Chem. 1867, 607.

Verschiedene Cemente.

bindet mehr als ihr zwanzigfaches Gewicht an Sand oder anderen inerten Pulvern. Das Chlormagnesium soll sich bei der Bereitung dieser als Cement oder Mörtel verwendbaren Mischung durch andere Chlorverbindungen, insbesondere auch durch Chlorcalcium ersetzen lassen (1).

W. Michaelis (2) hat die Darstellung des Portlandcementes auf Grund eigener Erfahrungen beschrieben, Analysen solcher Cemente von verschiedenem Ursprung mitgetheilt, die über die Natur der in denselben enthaltenen Verbindungen und zur Erklärung des Vorgangs beim Erhärten aufgestellten Theorieen (3) discutirt und Seine eigenen Ansichten dargelegt. — Er fand für englischen Cement (I), und für deutsche von Stettin, Wildau und Vorpommern (II bis VI) die folgende Zusammensetzung in 100 Th. :

	I	II	III	IV	V	VI
CaO	59,06	62,81	61,91	60,33	61,64	61,74
SiO_2	24,07	23,22	24,19	25,98	23,00	25,63
Al_2O_3	6,92	5,27	7,66	7,04	6,17	6,17
Fe_2O_3	3,41	2,00	2,54	2,46	2,13	0,45
MgO	0,82	1,14	1,15	0,23	—	2,24
KO	0,73	1,27 (KO + NaO)	0,77	0,94	—	0,60
NaO	0,87		0,46	0,30	—	0,40
CaO, SO_3	2,85	1,30	—	1,52	1,58	1,64
Thon, Sand	1,47	2,54	1,32	1,04	1,28	1,13

Aus diesen und den älteren Analysen ergiebt sich der folgende mittlere Gehalt A an wesentlichen Bestandtheilen

(1) Das basische Chlorzink, auf dessen hydraulische Eigenschaften und Verwendbarkeit Sorel (Jahresber. f. 1855, 869; f. 1858, 650) zuerst aufmerksam gemacht hat, ist nach B. Tollens (Zeitschr. Chem. 1867, 594) ein zweckmäfsiger Kitt zur Herstellung gasdichter Verschlüsse. Man bereitet es für diese Anwendung, indem man käufliches Zinkweifs mit dem gleichen Gewicht feinen Sandes mischt und mit Chlorzinklösung vom spec. Gew. 1,26 zum Brei anreibt. Die zu verkittenden (eine Glasröhre umschliefsenden) Körke werden in den Hals der Apparate eingedrückt, mit Chlorzinklösung befeuchtet und der zwischen dem Hals und der Glasröhre bleibende Hohlraum mit dem noch weichen Kitt ausgefüllt. Die Masse erhärtet schnell, ist vollkommen dicht und von langer Dauer. — (2) J. pr. Chem. C, 257. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 647; f. 1855, 866; f. 1856, 796; f. 1858, 652.

Verschiedene Cemente.

(wenn Magnesia und Kali ihrer geringen Menge wegen nicht in Rechnung gezogen werden) und das entsprechende Aequivalentverhältnifs B, in welchem die Kieselsäure und Sesquioxyde dem Kalk gegenübergestellt sind :

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
A	59,52	28,96	7,30	3,31 pC.

B 100 $SiO_2(R_2O_3)$, 216 CaO.

Enthält die Cementmischung auf 100 Aeq. Kieselsäure und Sesquioxyde weniger als 200 Aeq. Kalk, so zerfällt das gebrannte Product; enthält sie mehr als 240 Aeq., so schwillt der Cement im Wasser an. Die Grenzwerthe

100 $SiO_2(R_2O_3)$, 200 CaO 100 $SiO_2(R_2O_3)$, 240 CaO

dürfen daher nicht überschritten werden. Rathsam ist es, nicht unter 220 Aeq. Kalk anzuwenden und am vortheilhaftesten, sich 240 Aeq. zu nähern, wozu aber, wie überhaupt, sehr sorgfältige Mischung des Gemenges erforderlich ist. — Die Intensität der Temperatur beim Brennen (Weifsglühhitze) ist nicht in sehr enge Grenzen eingeschlossen und kann um so gröfser sein, je kalkreicher die Mischung ist. Der aus einer richtigen Mischung gut gebrannte graugrüne Portlandcèment bildet Stücke die an der Luft „stehen" (nicht zerfallen); zu stark gebrannter, so wie der gut gebrannte bei Mangel an starken Basen zerfallen beim Erkalten mehr oder weniger, der todtgebrannte zu einem blaugrünen, der gutgebrannte zu einem hellbraunen Pulver; die Art der Abkühlung ist hierauf ohne Einflufs. Wo sich diese Neigung zum Zerfallen zeigt, ist die Menge des Kalkes zu vermehren. Zusatz von Alkalien oder bedeutender Alkaligehalt macht den Cement leichter angreifbar durch die Atmosphärilien, disponirt ihn zum Treiben und Reifsen bei der Einwirkung von Wasser, veranlafst lästige Auswitterungen (1) des Cementes an der Luft und ist daher um so

(1) Eine aus verfilzten gekrümmten Nadeln bestehende Auswitterung an mit Cement verputzter Wand erwies sich bei Olszewsky's Untersuchung (J. pr. Chem. CII, 375) als gewöhnliches kohlens. Natron, NaO, $CO_2 + 10\,HO$.

Verschiedene Cemente.

mehr zu vermeiden, als solche Mischungen auch leichter todtgebrannt werden (niedrigere Temperatur beim Brennen erfordern). — Die gewöhnliche Annahme, dafs einmal erhärteter Portlandcement durch Glühen keine erhärtende Verbindung mehr liefere, ist nach Michaelis irrig. Durch vorsichtiges Brennen wird der erhärtete Cement, wenn bei dem Erhärten kein Substanzverlust stattgefunden hat (1), wieder in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt, die mit Wasser eine Masse von durchaus gleicher Festigkeit bildet. Michaelis schliefst hieraus, dafs das Erhärten des Cementes nur auf der Verschiedenheit der Verwandtschaften in der Glühhitze und bei Gegenwart von Wasser beruht. Indem er ferner annimmt, dafs der gebrannte Cement keinen freien Kalk enthält (weil nur die unvollständig gebrannte Mischung sich mit Wasser erwärmt), betrachtet Er die wesentlichen Bestandtheile desselben als ausschliefslich in der Form von Kalksilicat und Thonerdekalk (Eisenoxydkalk) vorhanden, und zwar entweder in der Verbindung CaO, SiO_2 neben sehr basischem Aluminat $5 CaO, Al_2O_3$ bis $10 CaO, Al_2O_3$, oder wahrscheinlicher als $3 CaO, SiO_2$ und $3 CaO, Al_2O_3$. Im ersten Falle wird bei der Einwirkung von Wasser das basische Aluminat unter Abgabe von Kalk zerlegt, welcher zum Theil an das Silicat tritt, zum Theil aber frei wird; im zweiten Fall wird dagegen aus dem Kalksilicat ein Theil der Base abgeschieden. Der erhärtete Cement enthält als wesentliche Bestandtheile basisches Kalksilicat, $5 CaO, 3 SiO_2 + 5 HO$; Thonerdekalk, $3 CaO, Al_2O_3 (Fe_2O_3) + 3 HO$, welche beide

(1) Diefs geschieht in bedeutendem Grade, wenn kleine Mengen der Einwirkung von vielem kohlensäurefreiem Wasser ausgesetzt werden; es gehen dann nicht nur Alkalien, sondern auch Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure in Lösung. 40 Kilogr. ausgekochten Wassers lösten von 2,035 Grm. Cement innerhalb 17 Tagen 1,752 Grm. und hinterliefsen einen bräunlichen aus Kieselsäure-, Thonerde- und Eisenoxydhydrat bestehenden Rückstand.

stark erhärten, und freies Kalkhydrat. Für die Zusammensetzung des erhärteten Cementes, der dem oben angegebenen Normalcement entspricht, giebt Michaelis den Ausdruck 246 (3 CaO, R_2O_3 + 3 HO) + 661 (5 CaO, 3 SiO_2 + 5 HO) + 93 (CaO, HO), welcher zeigt, daſs bei Ausschluſs von Kohlensäure das gebundene Wasser im genauen Zusammenhang mit der Menge des Kalks steht.

Conservirung von Mauerwerk.

Zur Conservirung leicht verwitterbarer Steine empfiehlt F. S. Barff (1) wiederholten Anstrich des Mauerwerks mit einer Mischung der Lösungen von kiesels. Kali und Thonerdekali (beide vom spec. Gew. 1,12). Zur Abhaltung von Feuchtigkeit, die von auſsen eindringt, soll auf diesen Anstrich noch eine breiige Mischung von kohlens. Kalk mit der Thonerde-Silicatlösung (2) aufgetragen und mit dieser Lösung wieder überzogen werden. Wasserglas schützt nach Barff nicht gegen Feuchtigkeit, da es leicht ausgewaschen wird (3). Bezüglich einiger anderer Vorschläge ist auf Seine Abhandlung zu verweisen.

Thon und Thonwaaren.

C. Bischof (4) beschrieb die feuerfesten Thone von

(1) Laboratory I, 331, 439. — (2) Die Mischung darf nur für einige Stunden bereitet werden, da sie sich in kurzer Zeit durch Ausscheidung von unlöslichem Thonerdesilicat (welches sich erst auf dem Mauerwerk und in dessen Poren bilden soll) verdickt und dann unbrauchbar ist. — Dieselbe Mischung wendet Barff (Laboratory I, 20, 92) auch zur Stereochromie an, um diese für Decorationsmalerei nutzbar und durch gewöhnliche Arbeiter ausführbar zu machen und ihr vollkommene Dauer zu sichern. Die Farben werden mit der angegebenen concentrirten Mischung der frisch bereiteten Lösungen von (mit Kieselsäure möglichst gesättigtem) kiesels. Kali und Thonerdekali wiederholt imprägnirt, getrocknet, zuletzt zerrieben und nach dem Auslaugen des löslichen Alkali's unter Wasser aufbewahrt. Die mit gewöhnlichem Kalk-Sand-Mörtel unter Zumischung von gröblichem Marmorpulver angefertigte Wandfläche wird einigemale mit einer ebensolchen aber verdünnteren Lösung überstrichen, die Farben mittelst der verdünnteren Lösung aufgetragen, so lange die Wand noch feucht ist und zuletzt noch ein Ueberzug der Thonerdesilicatlösung gegeben. — (3) Vgl. hiermit insbesondere Kuhlmann's Angaben, Jahresber. f. 1855, 866 ff.; f. 1859, 728. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 29; CLXXXV, 39.

Ebernhahn (bei Vallendar am Rhein) I, von Mühlheim am Rhein II, und von Grünstadt in der bairischen Pfalz III. Die Analyse derselben nach dem Trocknen bei 100° ergab :

	Al_2O_3	SiO_2 Gebunden	SiO_2 als Sand	Fe_2O_3	CaO	KO	MgO	Glühverlust*)	Summe
I	37,95	32,18	14,79	0,95	0,04	3,00	0,11	12,02	99,04
II	35,36	35,35**)	12,41	2,69†)	0,16	1,24	0,07	11,72	99,00
III	35,05	39,32**)	8,01	2,30	0,16	3,18	1,11	10,51	99,64.

*) Wasser und organische Substanz. — **) mit Spuren von Titansäure. — †) theilweise als Oxydul vorhanden. — Der Wassergehalt im lufttrockenen Zustande beträgt bei I 8,75 pC.; bei II 18 pC.; bei III 5,8 pC. — II enthält Spuren, III 0,084 pC. Schwefel (als Schwefelkies).

Clémandot (1) wendet zur Glasur von Thonwaaren eine Lösung von Wasserglas an, mit welcher die nicht oder schwach gebrannten Gegenstände überstrichen und dann gebrannt werden.

Glas. Da Natronkalkglas so leicht angreifbar ist, dafs die reinsten Säuren nicht in demselben verdampft werden können, ohne einen Salzrückstand zu geben, und andererseits das an Kieselsäure reiche Kaliglas, welches der Einwirkung der Säuren vollkommen widersteht, sich seiner Schwerschmelzbarkeit wegen nicht zu Gefäfsen von gröfseren Dimensionen verarbeiten läfst, so war Stas (2) zum Zweck Seiner Untersuchungen über Aequivalentgewichte (S. 15) bemüht, eine leichter zu bearbeitende Glasmasse von gleicher Widerstandsfähigkeit herzustellen. Er fand 1) dafs Natronkalkglas mit genügendem Ueberschufs von Kieselsäure fast ebensowenig angreifbar ist als das böhmische Kaliglas und 2) dafs man ein viel leichter schmelzbares Glas erhält, wenn man in dem Kalikalkglas nur die Hälfte

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 135. — (2) In der S. 15 angeführten Schrift; ferner Bull. soc. chim. [2] IX, 417; N. Repert. Pharm. XVII, 747; Chem. News XVII, 1. — Stas führt noch an, dafs (gegen Seinen Willen) der Glasschmelzer, angeblich um das Zusammenschmelzen zu erleichtern, arsenige Säure in der enormen Menge von 1/10 der ganzen Masse zusetzte, gleichwohl aber das fertige Glas keine Spur Arsen enthielt.

Glas. des Kali's durch Natron ersetzt. Normales Kalikalkglas I und Kali-Natronkalkglas II (mit gleichen Aequivalenten Kalk und Alkali) haben in 100 Th. annähernd die folgende Zusammensetung:

	SiO_2	KO	NaO	CaO
I	75,0	15,0	—	10,0
II	77,0	7,7	5,0	15,3.

Ein für die Zusammensetzung II berechneter Satz ergab, bei Anwendung von reinem Sand, reinem kohlens. Kali, doppelt-kohlens. Natron und fein gepulvertem weifsem Marmor, ein sehr harte nur wenig elastische Glasmasse mit gelblichem Schein, ebensowenig hygroscopisch als das beste böhmische Glas und zur Anfertigung grofser Kolben und ähnlicher Gefäfse geeignet. Alles bei den erwähnten Untersuchungen von Stas angewandte Glasgeräthe war mit dieser Masse bereitet. Die Analyse von Fragmenten zweier gebrauchter Kolben, von verschiedenen Schmelzungen herrührend, ergab in 100 Th.:

	SiO_2	KO	NaO *)	CaO
a	76,4	7,1	5,9	10,6
b	77,3	6,2	6,5	10,0.

*) Aus der Differenz berechnet, einschliefslich einer kleinen Menge Thonerde aus dem Glashafen.

Nach neueren Beobachtungen von A. Lamy, welche Schrötter (1) mittheilt, beruht die gelbe Färbung des mit kohlens. Thalliumoxydul dargestellten Glases (2) auf einem geringen Gehalt an Trioxyd. Mit schwefels. Thalliumoxydul erhält man das Glas farblos.

Pelouze (3) hat durch Versuche in grofsem Mafsstabe den Einflufs festzustellen gesucht, welchen Thonerde, Magnesia oder sehr überschüssige Kieselsäure auf die

(1) Wien. acad. Anzeiger, 1867, 137; J. pr. Chem. CI, 319; Instit. 1867, 384. — (2) Jahresber. f. 1866, 865 und theilweise auch aus Bull. de la société d'encouragement, Juli 1867, 454, in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 228. — (3) Ann. chim. phys. [4] X, 184; Compt. rend. LXIV, 53; Bull. soc. chim. [2] VII, 458; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 311; J. pr. Chem. CI, 449; Chem. Centr. 1868, 37.

Glas. Eigenschaften des Glases haben. — In dem gewöhnlichen, zu Saint-Gobain für Spiegelglas angewandten Satz (I, II) konnte die Kieselsäure über $^1/_3$ vermehrt werden (III, IV, V), ohne die Durchsichtigkeit des Glases zu beeinträchtigen, wiewohl die Schmelzung schwierig und die Läuterung erst nach langem Erhitzen erfolgte.

	I	II	III	IV	V
		A. Glassätze.			
Weißer Sand	290 Th.	270 Th.	400 Th.	350 Th.	400 Th.
Kohlens. Natron	100 „	—	100 „	—	—
Schwefels. Natron*)	—	100 „	—	100 „	100 „
Kohlens. Kalk	50 „	100 „	50 „	100 „	100 „

*) Unter Zusatz von 6 bis 8 Th. Holzkohle.

Daraus erhaltenes Glas, in 100 Th. bestehend aus:

		B.			
SiO_2	77,04	73,05	82,24	77,80	80,27
NaO	15,51	11,79	12,01	9,70	8,73
CaO	7,41	15,16	5,75	12,50	11,00.

Eine aus dem Glase IV gegossene Spiegelplatte war härter als gewöhnliches Glas und vollkommen durchsichtig, zeigte aber nach der viertägigen, unter den gewöhnlichen Bedingungen ausgeführten Kühlung Spuren von Entglasung (Opalisiren) an den am stärksten erhitzten Stellen und wurde beim Erhitzen bis zur Erweichungstemperatur vollständig entglast. Die Gläser III und V verhielten sich ebenso. Für das Glas IV hat Baille die optischen Eigenschaften bestimmt. Er fand den Brechungsexponenten für:

		die Linie C*)	D	F	Mittel
bei gewöhnl. Spiegelglas von Saint Gobain	=	1,424815	1,527430	1,533746	1,530588
bei Glas IV	=	1,515000	1,517543	1,523599	1,520571.

Der Dispersionscoëfficient betrug:

bei gewöhnl. Spiegelglas	0,001690
bei Glas IV	0,001660.

*) Die rothe sehr nahe mit C zusammenfallende Wasserstofflinie.

Thonerdeglas und Magnesiaglas erhielt Pelouze aus folgenden Sätzen:

Thonerde-Glas				Magnesia-Glas					
Glassatz		Zusammens. des Glases		Glassätze			Zusammensetz. des Glases		
					I	II		I	II
Sand	250 Th.	SiO_2	75,0	Sand	250	250	SiO_2	68,9	65,7
Kohlens. Natron	100 „	NaO	17,4	$NaOCO_2$	100	100	NaO	16,2	15,0
Thonerde	25 „	Al_2O_3	7,6	MgO	50	50	MgO	14,9	7,3
				$CaOCO_2$	—	60	CaO		12,0
			100,0					100,0	100,0
Spec. Gew. bei 15°	=		2,380	Spec. Gew. bei 15° =				2,47	2,54.

Die Läuterung des Thonerdeglases gelingt wegen seiner Zähflüssigkeit selbst durch 120 stündiges Erhitzen nicht vollständig. Es ist farblos, durchsichtig und zeigt auch nach anhaltendem Erhitzen bis zur Erweichungstemperatur nur geringe Neigung zur Entglasung. Ebenso verhielt sich Natronkalkglas (aus 250 Th. Sand, 100 Th. kohlens. Natron und 50 Th. kohlens. Kalk dargestellt) bei Zusatz von (30 bis 100 Th.) Thonerde. Auch diese sehr zähflüssigen (durch den Hafen etwas gefärbten) Gläser wurden im Kühlofen weniger leicht als Spiegelglas entglast, und krystallisirte Thonerde schied sich aus denselben nicht aus. In ihren optischen Eigenschaften stimmen sie mit Crownglas von geringem Brechungsvermögen überein. Die Magnesiagläser, von welchen II mit einer Lage gut ausgebildeter Krystalle bedeckt war, nahmen dagegen bei der Kühlung rasch das Aussehen von verglühtem Porcellan an. — Pelouze schliefst aus diesen Resultaten, dafs die Thonerde, der verbreiteten Annahme entgegen, die Entglasung nicht nur nicht befördert, sondern derselben entgegen wirkt, ein Magnesiagehalt des Glases aber, sowie ein den gebräuchlichen übersteigender Kieselsäuregehalt zur Entglasung disponiren und dafs daher auch magnesiahaltiger Kalk, namentlich für solches Glas, welches zur Bearbeitung wiederholtes Anwärmen erfordert, nicht anwendbar ist. — Er betrachtet es ferner als wahrscheinlich, dafs das gewöhnliche Glas ein Gemenge verschiedener Silicate ist und

Glas. dafs die für die Zusammensetzung desselben gegebenen Formeln nicht dessen Constitution ausdrücken.

Weitere Beobachtungen von Pelouze beziehen sich auf die Aenderung der Farbe des Glases im Licht. Alles gewöhnliche grünlich gefärbte Glas nimmt im directen Sonnenlicht nach einiger Zeit eine deutliche gelbe Farbe an, welche wieder in die ursprüngliche übergeht, wenn es Dunkelrothglühhitze ausgesetzt wird, im Lichte aber aufs Neue erscheint. Pelouze nimmt an, dafs dieser Farbenwechsel auf dem Gehalt des Glases an Eisenoxydul (dem grünfärbenden Bestandtheil) und schwefels. Natron beruht, welche sich im Sonnenlicht zu Eisenoxyd und Schwefelnatrium umsetzen (das letztere bewirkt die gelbe Färbung), in schwacher Glühhitze aber wieder regenerirt werden. Es gelang Ihm in der That, in einem im Lichte gelb gewordenen Glase deutliche Spuren von Schwefelmetall nachzuweisen, während dasselbe Glas vor der Belichtung davon ganz frei war. Stark eisenhaltiges durch Zusatz von Braunstein entfärbtes Glas wird im Lichte violett, verliert diese Färbung aber ebenfalls beim Erhitzen wieder. Hierbei scheint unter dem Einflufs des Sonnenlichtes Eisenoxydul und Manganoxyd zu entstehen, welche in der Glühhitze wieder in die ursprünglichen Oxyde übergehen. Durch rasche Abkühlung eines solchen durch Braunstein entfärbten Glases im geschmolzenen Zustande nimmt dasselbe übrigens ebenfalls eine violette Farbe an. — Bontemps (1) theilt als Ergebnifs practischer Erfahrung mit, dafs die Entglasung weniger von der Kieselsäure als vom Kalk abhängig ist, wiewohl bei gleichem Kalkgehalt das kieselsäurereichere Glas am leichtesten entglast werde (2). Die violette Fär-

(1) Ann. chim. phys. [4] X, 341; Compt. rend. LXIV, 228; Bull. soc. chim. [2] VII, 462; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 324; J. pr. Chem. CI, 496; Chem. Centr. 1868, 43. — (2) Vgl. über denselben Gegenstand auch Bemerkungen von Clemandot, Compt. rend. LXIV, 415; Instit. 1867, 123; Bull. soc. chim. [2] VII, 464; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 327; J. pr. Chem. CI, 496; Chem. Centr. 1868, 43.

bung im Licht tritt nach Bontemps nur bei Kaliglas auf, die gelbe nur bei Natronglas, weshalb Er auch die letztere dem Mangan zuschreibt. Nach Th. Gaffield (1), welcher ebenfalls Beobachtungen über die Färbung des Glases im Licht mittheilt, kann dagegen auch ganz kalifreies Glas im Licht eine Purpurfarbe annehmen. Le Roux (2) macht darauf aufmerksam, dafs diese Farbenänderungen wie die von Ihm beobachteten Erscheinungen (S. 137) auf physikalischen Ursachen beruhen können.

Glas.

Bei der Darstellung von Hämatinon (3) fand H. Schwarz (4) es vortheilhaft, den Kupferhammerschlag durch eine nach Aequivalentverhältnissen bereitete Mischung von Kupferoxyd und reducirtem Kupfer zu ersetzen (5). Die kubischen oder octaëdrischen Krystalle im Aventuringlase und Astralit bestehen nach Ihm nicht aus kiesels. Kupferoxydul, sondern aus metallischem Kupfer (6). Durch Pulvern des Glases blosgelegt, scheiden sie aus salpeters. Silber Krystallisationen von metallischem Silber aus. Schwarz nimmt an, dafs das Hämatinon kiesels. Kupferoxydulglas ist und durch Spaltung in Kupferoxydulglas und metallisches Kupfer zerfällt, welches letztere sich z. Th. im geschmolzenen Zustand abscheidet, z. Th. krystallisirt in der zähen Masse zurückbleibt.

Aetzen und Versilbern des Glases.

Kefsler (7) machte Mittheilung über das Mattätzen des Glases und über die Anwendung von Fluorammoniumlösung als Tinte zum Bezeichnen von Glasgefäfsen.

(1) In der S. 108 angeführten Abhandlung. — (2) Ann. chim. phys. [4] X, 345. — (3) Jahresber. f. 1856, 799. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 28. — (5) Ein aus 50 Grm. Quarz, 5,5 Grm. Aetzkalk, 0,5 Grm. Magnesia, 16,5 Grm. Bleiglätte, 25 Grm. Soda, 12,5 Grm. Kupfermischung und 1 Grm. Eisenhammerschlag bestehender Satz lieferte sehr schönes Hämatinon. — (6) Vgl. Hautefeuille's entgegenstehende Angaben, Jahresber. f. 1861, 904. — (7) Compt. rend. LXIV, 177; Bull. soc. chim. [2] VII, 525; Dingl. pol. J. CLXXXV, 222.

Aetzen und Versilbern des Glases.

J. v. Liebig (1) giebt zur Darstellung von Silberspiegeln die folgende, nach längerer Erfahrung als die zweckmäſsigste erprobte Vorschrift. *A Silbermischung.* a) Silberlösung : 1 Th. geschmolzenes salpeters. Silber wird in 10 Th. Wasser gelöst. b) Lösung von salpeters. Ammoniak : man neutralisirt chlorfreie Salpetersäure mit kohlens. Ammoniak und verdünnt zum specif. Gewicht von 1,115; oder c) Lösung von schwefels. Ammoniak : 242 Grm. schwefels. Ammoniak werden in Wasser gelöst und zum Volum von 1200 CC. verdünnt (das specif. Gewicht dieser Lösung beträgt 1,105 bis 1,106); d) Chlorfreie Natronlauge vom specif. Gew. 1,050. Die Silbermischung *A* besteht aus 100 Vol. Ammoniaklösung b oder c, 140 Vol. Silberlösung a und 750 Vol. Natronlauge d. Bei Anwendung von schwefels. Ammoniak wird die Lösung c in die Silberlösung gegossen und die Natronlauge in kleinen Antheilen zugesetzt. Die trübe Mischung muſs bis zur vollkommenen Klärung der Ruhe überlassen bleiben. — *B Reductionsflüssigkeit.* a) 50 Grm. krystall. weiſser Zucker werden in Wasser zum dünnen Syrup gelöst, mit 3,1 Grm. Weinsäure eine Stunde im Sieden unterhalten und die Flüssigkeit auf 500 CC. verdünnt. b) 2,857 Grm. trockenes weins. Kupferoxyd werden mit Wasser übergossen, mit Natronlauge bis zur Auflösung versetzt und zum Volum von 500 CC. verdünnt. Die Reductionsflüssigkeit besteht aus 1 Vol. Zuckerlösung a, 1 Vol. Kupferlösung b, und 8 Vol. Wasser. — *C die Versilberungsflüssigkeit* wird durch Vermischen von 50 Vol. Silbermischung *A*, 10 Vol. Reductionsflüssigkeit *B* und 250 bis 300 Vol. Wasser erhalten. Die Silbermischung *A* wird zuerst mit dem Wasser verdünnt, hierauf die Reductionsflüssigkeit zugesetzt und die Kästen, in welche die Gläser vertical eingesetzt

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 257; Zeitschr. Chem. 1868, 284; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 236; Phil. Mag. [4] XXXV, 146.

oder solche für optische Zwecke horizontal (so dafs sie den Flüssigkeitsspiegel berühren) eingelegt sind, damit gefüllt. Die Temperatur soll 20° bis 28° betragen. Die Menge des Silbers, die nach diesem Verfahren zur Herstellung eines vollkommenen Spiegels erforderlich ist, beträgt 3 bis 3,5 Grm. auf das Quadratmeter. Ohne den angegebenen Zusatz von Kupfersalz wird der Beleg löcherig und fleckig; mit mehr Kupfersalz setzt sich kein Silber am Glase ab. Worauf die Wirkung desselben beruht, ist nicht ermittelt.

Agriculturchemie. Bodenkunde.

F. Haberlandt (1) hat gefunden, dafs sich die wasserhaltende Kraft der Ackererde in der Wärme beträchtlich verringert. — A. Cossa (2) untersuchte einige italienische Bodenarten. Zur Bestimmung der löslichen Bestandtheile der Ackererden hält Derselbe die Anwendung von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser für nothwendig.

Dünger und Düngerwirkung.

A. Baudrimont (3) hat verschiedene Guanosorten untersucht und über die Analyse der Dünger Bemerkungen (4) mitgetheilt, welche nur Bekanntes enthalten. W. Wicke (5) beobachtete in Guano krystallisirtes Steinsalz und zweif.-kohlens. Ammoniak, letzteres in einer zusammenhängenden krystallinischen Masse von 200 Grm.

Ch. de Freycinet (6) berichtete über die Einrichtungen, welche gegenwärtig in London getroffen werden, um die

(1) Landw. Versuchsstat. VIII, 458. — (2) Ebendaselbst VIII, 54. — (3) Compt. rend. LXV, 420; Bull. soc. chim. [2] VIII, 372; J. pharm. [4] VI, 264; J. pr. Chem. CIII, 505; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 428; Chem. Centr. 1868, 868. — (4) Compt. rend. LXIV, 1279; Bull. soc. chim. [2] VIII, 303; J. pr. Chem. CIII, 256; Zeitschr. anal. Chem. VII, 391; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 155; Chem. Centr. 1868, 208. — (5) Landw. Versuchsstat. VIII, 306. — (6) Ann. min. [6] XI, 69.

Dünger und Düngerwirkung.

durch Drainirung der Stadt erhaltene Kloakenflüssigkeit für den Ackerbau nutzbar zu machen (1). Letheby (2) untersuchte den Strafsenkoth von London.

P. P. Dehérain (3) hat über den Einflufs der Düngung mit Kalisalzen (schwefels. Kali) oder Mischungen von Kali- und Magnesiasalzen mit phosphors. Kalk und Guano auf die Production von Korn, Runkelrüben, Kartoffeln und Luzerne eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Nur in der Minderzahl derselben war der Ertrag, verglichen mit dem des nicht gedüngten Feldes, erhöht, meistens aber nicht genügend um die Kosten der Düngung zu decken. Dünger von complicirter Zusammensetzung schienen wirksamer zu sein als solche, die nur wenige Bestandtheile enthalten. Die mit Kalisalzen gedüngten Kartoffeln ergaben eine an Kali etwas reichere Asche als die nicht oder nur mit phosphors. Kalk und Guano gedüngten. Bei den Runkelrüben hatte die Düngung mit Kalisalzen sogar eine Verringerung des Kaligehaltes und meistens auch des Zuckergehaltes zur Folge. Dehérain schliefst demnach aus Seinen (in dem nassen Jahre 1866 angestellten) Versuchen, bezüglich deren Einzelheiten wir auf die Abhandlung verweisen, dafs zwischen dem Gehalt der Rüben und Kartoffeln an Kali einerseits und an Stärke oder Zucker andererseits keine Beziehung bestehe. Die mit Kalidünger producirten Kartoffeln zeigten sogar etwas (um 0,5 pC.) gröfsere Neigung zum Faulen. Gleichwohl fand Dehérain in 100 Th. der Asche von :

(1) Nach Dumas (aus Bull. de la soc. d'encouragement, Sept. 1867, 609 in Bull. soc. chim. [2] IX, 251) beabsichtigt man zu Paris die täglich 100000 Cub.-Meter betragende Kloakenflüssigkeit mit schwefels. Thonerde zu fällen und den Niederschlag, der alle Phosphorsäure und 9/10 der organischen Substanz enthält, als Dünger zu benutzen. — (2) Chem. News XV, 307; Bull. soc. chim. [2] VIII, 62. — (3) Compt. rend. LXV, 863, 971; Bull. soc. chim. [2] VIII, 8, 75; Chem. Centr. 1868, 93.

	gesunden	kranken Kartoffeln
KO	31,30 Th.	24,53 Th.
NaO	27,72 „	20,86 „

Dubrunfaut (1) findet, daſs die zunehmende Zuckerarmuth der Runkelrüben in manchen Gegenden (Depart. du Nord) nicht von einem Mangel der Kalisalze im Boden, sondern vielmehr von einem Ueberschuſs derselben in Folge zu reichlicher Düngung herrührt. Belege für diese Ansicht sind nicht gegeben.

Nach Velter (2) beruht die günstige Wirkung, welche das Kochsalz auf die Vegetation übt, auf der Bildung von salpeters. Natron. In kalkigem, an organischen Substanzen reichem Boden setzt sich nach Seiner Beobachtung Chlornatrium mit kohlens. Kalk unter Bildung von Chlorcalcium, welches in den Untergrund dringt, zu kohlens. Natron um, das von der Krume zurückgehalten wird, die Oxydation der organischen Materie und die Bildung von Salpetersäure beschleunigt und schlieſslich in salpeters. Natron übergeht (3).

Nahrungsmittel. Fütterungsversuche; Nahrungswerth verschiedenen Futters.

J. Moser (4) berichtete über Fütterungsversuche mit Grünfutter von Sorghum saccharatum und von Mais; V. Hofmeister (5) über solche mit Wiesenheu und mit gemischtem Futter beim Pferde. Auf beide Untersuchungen müssen wir verweisen. Hofmeister kam zu dem allgemeinen Resultat, daſs das Pferd zwar Pflanzenfaser verdaut, aber in geringerem Grade als Wiederkäuer. Bei dem Schaf und dem Rind betrug die Menge der verdauten

(1) Aus Journal des fabricants de sucre VIII, Nr. 1 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 233. — (2) Compt. rend. LV, 798; Bull. soc. chim. [2] IX, 401. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1866, 871. — (4) Landw. Versuchsstat. VIII, 93. — (5) Ebendaselbst VIII, 99.

Cellulose etwa 60 pC. der im Wiesenheu enthaltenen, beim Pferde nur 21 pC. Während ferner Schaf und Rind etwa 62 pC. der Gesammtnährstoffe des Heus ausnützen, nimmt das Pferd nur 46 pC. derselben auf; bei Schaf und Rind bewirkt die Heufütterung Zunahme des Stickstoffs im Körper, beim Pferde Stickstoffverlust. Hiernach erscheint (soweit aus einem 6tägigen Versuch geschlossen werden kann) die Fütterung mit Wiesenheu unzureichend für die Ernährung des Pferdes, was allerdings mit der gewöhnlichen Erfahrung nicht im Einklang steht. Für das voluminösere Hafer-Heu-Roggenstrohhäckselfutter besitzt das Pferd ein gröfseres Verdauungsvermögen; die Nährstoffe dieses Futters wurden durchschnittlich, mit Ausnahme der Pflanzenfaser, bis zu 65 pC. ausgenutzt. — Mit der stärkeren oder schwächeren Verdauung von Pflanzenfaser trat regelmäfsig Vermehrung oder Verminderung der Hippursäure im Harn ein.

Conservirung von Nahrungsmitteln.

Zur Conservirung von Fleisch und anderen Nahrungsmitteln bringt Cirio dieselben, nach einem Bericht von F. Moigno (1), in ein luftdicht verschliefsbares, mit 2 Tubulaturen versehenes Gefäfs, evacuirt dasselbe und läfst dann eine mit 2 bis 5 pC. salpeters. Kali versetzte Kochsalzlösung einfliefsen. Nach einem Contact von wenigen Minuten werden die Substanzen aus der Flüssigkeit genommen und an der Luft getrocknet, wonach sie vollkommen haltbar sein sollen (2). — A. Hill Hassal (3) trocknet das von Knochen, Fett und Sehnen befreite fein zerschnittene Fleisch in mäfsiger, die Gerinnungstemperatur des Eiweifses nicht erreichender Wärme und verwandelt die zerreibliche

(1) Aus les Mondes XIII, 710 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 460. — (2) Da die so conservirten Nahrungsmittel vor dem Genufs durch Einweichen in Wasser entsalzen werden, so erfahren sie eine zweimalige Auslaugung und können daher nicht, wie Moigno annimmt, der frischen Substanz gleichwerthig sein. — (3) Chem. News XIV, 226; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 448.

Substanz in Pulver („Fleischmehl"), das nach nochmaligem Trocknen vollkommen haltbar ist. Gemüse, Früchte u. a. lassen sich nach diesem Verfahren ebenfalls in der Form von Mehl conserviren.

Fleisch. Wittstein (1) machte Mittheilung über Fleischextract (2). — C. Thiel (3) empfahl die Bereitung von Fleischzwieback aus Mehl und dem kalt bereiteten wässerigen Auszug von magerem Ochsenfleisch. Bei einem Versuch, zu welchem 1,5 Kil. fein zerschnittenes Fleisch mit 3,5 Kil. Wasser unter Zusatz von 10 CC. wässeriger schwefliger Säure ausgezogen und der (4,038 Kil. betragende) auf 55° erwärmte Auszug mit 6 Kil. Waizenmehl und 60 Grm. Kochsalz verarbeitet wurde, betrug das Gewicht der ausgebackenen Kuchen 7,116 Kil. In 100 Th. enthielt:

	das angewandte Waizenmehl	der Fleischzwieback
Wasser	14,22	19,25
Stickstoff	2,04	2,35
Aschenbestandtheile	0,55	1,42.

Milch. Nach Beobachtungen von Stellter (4) und von A. Vogel (5) ist die beim Melken zuerst erhaltene Kuhmilch an Fett ärmer als die später folgende. Vogel fand bei einigen Versuchen I in der zuerst gesammelten Portion (von 50 CC.); II in der zweiten (deren Volum nicht angegeben ist); III in der letzten (20 bis 30 CC.) den folgenden Procentgehalt an Butter :

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI, 206; Arch. Pharm. [2] CXXX, 212; N. Jahrb. Pharm. XXVII, 207. — (2) Wittstein findet, dafs in Folge des spurweisen Chlornatriumgehalts im Fleichsaft alles Fleischextract (etwa 2 pC.) Chlornatrium enthalten mufs. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 448. — (4) Aus Land- und Forstwirthschaftliche Zeitung der Provinz Preufsen, II. Jahrgang, Nr. 51 von A. Vogel angeführt N. Repert. Pharm. XVI, 450. — (5) Aus Sitzungsber. der bayerischen Academie der Wissenschaften, mathematisch-physikalische Klasse 1867, I, Heft 2 in N. Repert. Pharm. XVI, 450.

	I	II	III
a)	1,31	3,54	10,54
b)	2,08	4,65	11,88
c) *)	4,87	15,70	18,79.

*) Von einer nur wenig Milch gebenden Mastkuh.

Vogel hat ferner, wie Lefort (1), in der Kuhmilch Harnstoff (im Liter etwa 0,07 Grm.) nachgewiesen, welcher bei der Coagulirung zum gröfseren Theil in die Molken übergeht, zum kleineren im Käsestoff zurückbleibt. — Al. Müller (2) veröffentlichte eine Reihe von Untersuchungen auf dem Gebiete der Milchwirthschaft.

Kaffee. J. C. Draper (3) besprach die Erkennung der Verfälschungen des Kaffee's. Gerösteter gemahlener Kaffee schwimmt lange Zeit auf kaltem Wasser, färbt dasselbe beim endlichen Untersinken nur gelb und quillt nicht erheblich; die Surrogate sinken sogleich unter, färben das Wasser braun und schwellen zu einer zusammenhängenden Masse an (4).

Malzextract. A. Vogel (5) fand in käuflichem Malzextract: Zucker 50 pC., Stickstoff 0,84 pC. (etwa 5 pC. Eiweifsstoffen entsprechend), Asche 1,5 pC. (mit 31 pC. Phosphorsäure) und 17 bis 18 pC. Wasser.

Zucker. Um die Mengen von krystallisirbarem Zucker und Melasse zu ermitteln, welche aus Rüben oder Rohzucker erhalten werden können, bestimmt Dubrunfaut (6), indem Er von der Thatsache ausgeht, dafs Melasse von gleicher Herkunft beim Einäschern Rückstände von nahezu gleichem Gehalt an kohlens. Salzen liefert, einerseits den

(1) Jahresber. f. 1866, 747. — (2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. V, 161, 165, 172, 184; VI, 3, 373, 376; VIII, 69, 395. — (3) Phil. Mag. [4] XXXIV, 104; Zeitschr. anal. Chem. VII, 388. — (4) Draper bringt 1 CC. des zu prüfenden Kaffee's in eine mit Wasser gefüllte Probirröhre, an welche zur Messung des Sedimentes eine engere graduirte Röhre angelöthet ist. Vgl. auch Jahresber. f. 1856, 813. — (5) N. Repert. Pharm. XVI, 417. — (6) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie, Juni 1867, 340 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 231; Zeitschr. anal. Chem. VI, 469.

Zuckergehalt dieser Substanzen mittelst des Polarisationsapparates und andererseits den alkalimetrischen Werth der Asche durch Titrirung. Die Asche von 100 Grm. Melasse der französischen Rohzuckerfabriken sättigt z. B. durchschnittlich 7 Grm. Schwefelsäurehydrat, die Asche von 100 Grm. der Rübenzuckerraffinerie 6 Grm., die von 100 Grm. Melasse der Colonialzuckerraffinerie 1 Grm. Enthält nun die gewöhnliche Melasse einer Fabrik 50 pC. Zucker und entspricht ihre Asche 6 pC. Schwefelsäure, so werden bei der Verarbeitung eines Zuckers, von welchem 100 Grm. eingeäschert 1 Grm. Schwefelsäure sättigen, $^{50}/_{6}$ pC. unkrystallisirbar in der Melasse zurückbleiben. Bei Runkelrüben (1) wird in derselben Weise der Saft durch Polarisation und die Asche des Saftes durch einen alkalimetrischen Versuch geprüft. Durchschnittlich schwankt bei reifen Rüben der gewinnbare Zucker zwischen 55 und 85 pC. des Gesammtzuckers; zuweilen beträgt er jedoch nur 20 bis 4 pC., oder sinkt selbst *unter* Null, d. h. der Salzgehalt kann so grofs sein, dafs er nicht nur den in der Rübe vorhandenen, sondern auch noch den Zucker anderer besserer Rüben unkrystallisirbar macht. Dubrunfaut bezeichnet dieses, von Ihm schon seit längerer Zeit angewandte und im Wesentlichen auch schon bekannte Verfahren (2) als melassimetrische Methode. Eine in Zuckerfabriken üblich gewordene Modification derselben besteht darin, die Einäscherung unter Zusatz von Schwefelsäure auszuführen und die gebildeten schwefels. Salze zu wägen. Die Melasse des Rohzuckers giebt (bei 50 pC. Zuckergehalt) 12 bis 13 pC., die der Rübenzuckerraffinerie 11 bis 12 pC. schwefels. Salze. Von einem Zucker, welcher 93 pC. Rohrzucker enthält und 3 pC. schwefels. Asche giebt, wird demnach eine Ausbeute von 81 pC. Raffinade zu erwarten sein, etwa 12 pC. gehen in die Melasse über.

(1) Aus Journal des fabricants de sucre VIII, Nr. 1 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 283. — (2) Vgl. Handwörterbuch der Chemie IX, 1158.

Zucker.

Nach Payen (1) wird die Krystallisation des Rohrzuckers hauptsächlich durch den Gehalt des Syrups an Chlornatrium, in geringerem Grade auch durch Chlorkalium gehindert, während salpeters. Kali ohne Einflufs ist (die kohlens. Salze erwähnt Derselbe nicht). Er empfiehlt daher, den Chlorgehalt und das Chlornatrium zu bestimmen und zu diesem Zweck die Substanz bei niedriger Temperatur zu verkohlen, auszulaugen und die Kohle einzuäschern. Die ausgelaugten Salze und die Asche sind gesondert zu untersuchen. — Grouven (2) verdampft zur Bestimmung des Chlorgehaltes der Rüben 25 CC. des Saftes (dessen spec. Gew. bekannt ist) mit etwa 4 Grm. Sand und 3 Grm. Eisenoxyd (beide chlorfrei und vorher ausgeglüht) im Dampfbad, äschert die Mischung in einer schwach rothglühenden Muffel ein (die Gewichtszunahme des Schälchens mit Sand und Eisenoxyd soll die Aschenmenge repräsentiren) und fällt den mit salpetersäurehaltigem Wasser bereiteten Auszug mit salpeters. Silber. Nach Grouven's Bestimmungen ist der Chlorgehalt der Rüben je nach der Düngung sehr wechselnd; er betrug bei der Düngung mit Superphosphat 0,259 pC., mit Stafsfurter Abraumsalz 0,695 pC., mit Salmiak 0,814 pC.

Für die Extraction, die Conservirung und die Bearbeitung des Rübensaftes ist eine Reihe von (patentirten) theilweise nicht neuen Verfahrungsweisen beschrieben worden. — Nach Champonnois (3) soll ein reinerer Saft erhalten werden, wenn man die Rüben nicht mit reinem Wasser, sondern mit verdünntem Syrup von der Zuckerkrystallisation auszieht; die Salze und Eiweifsstoffe bleiben dann zum gröfsten Theil im Mark zurück. R. de Massy (4) setzt

(1) Compt. rend. LXV, 692; Instit. 1867, 358; Chem. Centr. 1868, 813. — (2) Aus Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1867, 9 in Zeitschr. Chem. 1867, 668. — (3) Compt. rend. LXV, 1035; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 345. — (4) Aus Annales du génie civil 1867 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 137.

dem Rübenmark vor dem Pressen Kalkhydrat zu, um einen zuckerreicheren, weniger veränderlichen und leichter zu scheidenden Saft zu erhalten. Dasselbe Verfahren haben auch du Rieux und Rottger (1) angegeben. Junemann, du Rieux und Rottger (2) schlagen ferner vor, den ausgepreſsten Saft ohne vorläufige Scheidung und Klärung direct mit Strontianhydrat zu fällen. Die ausgepreſste und gut getrocknete Verbindung ist bei Abschluſs von Kohlensäure haltbar. L. Pierre und R. de Massy (3) fällen den in gewöhnlicher Weise geschiedenen und geklärten Saft in der Siedehitze mit Aetzbaryt (wozu etwa 60 pC. vom Gewicht des Zuckers erforderlich sind) und zersetzen den ausgewaschenen, getrockneten, in 4 Th. Wasser suspendirten Zuckerbaryt durch Behandeln mit Kohlensäure unter 0,5 Atmosphären Druck. — E. Rousseau (4) bewirkt nach einer vorliegenden kurzen Mittheilung die Scheidung des Rübensaftes jetzt (5) in der Weise, daſs der siedende Saft zuerst mit Gyps und die geklärte Flüssigkeit hierauf mit einer (durch Behandlung der geringhaltigen Nachproducte mit Kalk erhaltenen) Lösung von Zuckerkalk versetzt wird. Der Kalk soll wie gewöhnlich abgeschieden werden. Périer, Possoz und Cail (6) versetzen den zu conservirenden Saft nach der Scheidung mit 1 bis 2 pC. Kalk. Ein Zusatz von 5 bis 15 pC. Alkohol oder von einigen Tausendtheilen flüchtiger Kohlenwasserstoffe soll dieselbe Wirkung haben.

Nach E. Sostmann (7) ist schwefels. Kalk reichlicher in Zuckerlösungen als in reinem Wasser löslich, und zwar

(1) Aus Annales du génie civil 1867 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 137. — (2) Bull. soc. chim. [2] VIII, 139. — (3) Aus Zeitschr. für die Rübenzuckerindustrie 1867, 85 in Zeitschr. Chem. 1867, 667. — (4) Aus Annales du génie civil 1867, Février, 128 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 138; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 361. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 918. — (6) Bull. soc. chim. [2] VIII, 461. — (7) Aus Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie 1866, 652 in Zeitschr. Chem. 1867, 61; Bull. soc. chim. [2] VIII, 376.

Zucker. bei längerem Contact und mit zunehmender Temperatur und Concentration des Syrups in steigender Menge. Durch anhaltendes Kochen eines solchen gypshaltigen Zuckersyrups wird der gelöste Gyps theilweise wieder abgeschieden und vom Schaum aufgenommen. — Derselbe (1) empfiehlt das Paraffin (an der Stelle von Butter oder Oel) zur Verhinderung des Schäumens beim Sieden des Saftes.

L. Walkhoff (2) hat über die Zuckergewinnung aus Melasse durch Dialyse nach Dubrunfaut's Verfahren (3) (welches als Osmogène bezeichnet wird) berichtet. Die Zusammensetzung der bei einer Operation erhaltenen Producte (über deren Menge Nichts angegeben ist) zeigt die folgende Tabelle.

	Zucker	Kali- u. Natronsalze	Kalksalze	Fremde organ. Substanzen	Wasser	Se.
Rohe Melasse	43,5	9,6	0,81	18,94	27,14	100
Osmogirte Melasse	25,25	4,72	0,48	10,65	58,90	100
Dialysirte Salzlösung	2,08	2,67	0,08	3,72	91,45	100

Auf 1200 Pfd. Melasse sollen etwa 4800 Pfde. Wasser verbraucht werden und der in das Salzwasser übergehende Zucker 4 pC. der Gesammtmenge betragen. Aus der verdampften gereinigten Melasse werden etwa 15 pC. des ursprünglichen Zuckergehaltes krystallisirt erhalten. Versuche, die Walkhoff (4) in kleinerem Mafsstabe über die Grundlage dieses Verfahrens ausführte, ergaben, dafs die Dialyse der Salze und der fremden organischen Substanzen bei höheren Temperaturen viel energischer erfolgt. Von einer in 1000 Th. aus

Wasser	Zucker	Fremden organ. Substanzen	Salzen
180,0	545,0	163,4	111,6 Th.

(1) Aus Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie 1866, 547 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 66; Bull. soc. chim. [2] VII, 532. — (2) Aus Dessen Schrift : der praktische Rübenzuckerfabrikant, Braunschweig 1867 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 149 nebst Abbildung des Dialysirapparates. — (3) Jahresber. f. 1855, 890; f. 1866, 74. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 44; Bull. soc. chim. [2] IX, 254.

bestehenden Melasse blieben nach vierstündiger Dialyse bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Mengen von je 100 Th. der einzelnen Substanzen zurück :

				Zucker	Fremde organ. Substanzen	Salze
bei	16	bis	18°	90	87,5	82,1
„	38	„	40°	79,3	72,7	66,8
„	44	„	46°	76	71,6	61,8
„	60	„	62°	70	48	53.

Während demnach die ursprüngliche Melasse auf 1 Th. Salze 4,87 Th. Zucker enthielt, blieben auf 1 Th. Salz nach der Dialyse an Zucker :

bei 16 bis 18°	38 bis 40°	44 bis 60°	60 bis 62°
5,6	5,8	6,0	6,4 Th.

Bei längerer Dauer der Dialyse und gleichbleibender Temperatur geht auch eine verhältnifsmäfsig grofse Menge des Zuckers in das Wasser über. — Verschiedene Sorten Pergamentpapier (welches als dialytische Wand dient) gaben ferner ganz abweichende Resultate.

Landolt (1) untersuchte eine gröfsere Zahl deutscher Rübenrohzucker und Syrupe; E. Monier (2) Rüben- und Colonialrohzucker. Der letztere ist durch seinen bedeutenden (2 bis 5 pC. betragenden) Gehalt an unkrystallisirbarem Zucker und durch den viel schwächeren an Salzen von dem Rübenrohzucker verschieden.

Knochenkohle.

C. Stammer (3) untersuchte die Einwirkung der Salzsäure auf Knochenkohle und die Steigerung des Entfärbungsvermögens der Kohle durch Behandlung mit sehr verdünnter Säure. Nach Heidepriem (4) läfst sich der Gypsgehalt der Knochenkohle durch Salzsäure nicht vollständig entziehen; nur durch Kochen der gepulverten Kohle mit kohlens. Natron wird alle Schwefelsäure in Lösung erhalten. Auch F. Stolba (5) hat über die Prüfung der

(1) In der S. 872 angeführten Schrift. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 326. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 64. — (4) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1866, 652 in Zeitschr. Chem. 1867, 61. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 47; J. pr. Chem. CI, 146.

Knochenkohle Mittheilung gemacht. H. Schulz (1) analysirte verschiedene Knochenkohle (2).

Gährung verschiedener Fruchtsäfte.

J. Boussingault (3) hat die Producte der Gährung zuckeriger Fruchtsäfte zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht, zu welcher Er durch die Beobachtung veranlafst wurde, dafs bei der Destillation von vergohrenem Kirschen- und Zwetschensaft der Alkoholgehalt des Productes immer nur ein Bruchtheil derjenigen Menge ist, welche dem Zuckergehalt der der Gährung unterworfenen Substanzen entsprechen mufste. Ueber den Grund dieser Erscheinung suchte Er durch vergleichende Bestimmung des Zuckergehaltes der Frucht und des Gehaltes an Zucker und Alkohol im Gährungsproducte Aufschlufs zu gewinnen. — In der folgenden Zusammenstellung einiger Seiner Resultate ist (soweit Boussingault darüber Angaben macht) unter Zucker mit a) derjenige bezeichnet, welcher weins. Kupferoxydkali direct reducirte; mit b) derjenige, der durch Erhitzen mit Säure gebildet wurde. Die Menge des Alkohols, welche der bei der Gährung verschwundenen Glucose entspricht, ist unter „berechnet" beigesetzt, die Menge der Säure durch ihr Aequivalent an Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) ausgedrückt (4). Sämmtliche Gewichtsmengen sind in Grm. gegeben.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 314. — (2) R. Brimmeyr (Dingl. pol. J. CLXXXIV, 515) kommt durch einige Versuche über das Verhalten der Knochenkohle zu wässerigen Lösungen von Jod, übermangans. Kali und Fuchsin zu dem Schlufs, dafs das Absorptionsvermögen der ersteren für lösliche Substanzen nicht von ihrer Structur, sondern von ihrem Gehalt an reinem Kohlenstoff abhängig, und dafs es auf diesen bezogen für verschiedene Substanzen wahrscheinlich gleich ist. Nichtsdestoweniger soll die mit einer Substanz gesättigte Kohle ihr Absorptionsvermögen für andere Substanzen bewahren (dasselbe müfste hiernach fast unbegrenzt sein). Die Knochenkohle wirke um so rascher, je weniger ihre Structur durch Behandeln mit Säuren oder durch Zerkleinern verändert worden sei. — (3) Ann. chim. phys. [4] VIII, 210 (1866); XI, 434. — (4) Boussingault bestimmte noch die kleinen Mengen von Ammoniak, die sich vor und nach der Gährung fanden.

	Material und Product der Gährung *)		Glucose	Alkohol Gefunden	Alkohol Berechnet	Säure
	Trauben.					
I	Most mit Trestern	13,5 Lit.	2472,22	—		94,23
	Wein	12,06 Lit.	47,50	1118,5 = 90 pC.	1239,3	101,43
II	Most ohne Trester	2 Lit.	446,94	—		7,06
	Wein	1,933 Lit.	15,31	201,26 = 91 pC.	220,61	8,36
	Aepfel.					
III	Most	19037 Grm.	1836,28	—		77,48
	Wein	17077 Grm.	135,05	781,23 = 89,8 pC.	869,50	71,44
IV	Most mit 72 CC. Hefe	2,072 Lit.	201,16	—		8,14
	Wein	1,810 Lit.	5,66	86,30 = 86 pC.	99,9	6,86
	Kirschen.					
V	Kirschenmark **) ohne Kerne	11,5 Lit.	3124,09	—		78,55
	Nach der Gährung	10,694 Lit.	1199,12	902,40 = 92 pC.	983,80	75,29
VI	Kirschen mit Kernen	8520 Grm.	1349,23	—		26,0
	Nach der Gährung	8117 Grm.	475,20	394,14 = 88 pC.	446,72	36,98
	Mirabellen ***).					
VII	Mark ohne Kerne	2419,8 Grm.	a) 225,79, b) 193,07 } 429,03	—		19,21
	Nach der Gährung	2251,5 Grm.	a) 47,86, b) 31,00 } 78,86	187,93 = 76 pC.	178,97	13,60
	Zwetschen ***).					
VIII	Mark ohne Kerne	6639,6 Grm.	a) 504,5, b) 318,1 } 822,6	—		47,01
	Nach der Gährung	6220,5 Grm.	a) 42,20, b) 23,89 } 66,09	351,85 = 91 pC.	387,11	36,71
	Zwetschensaft.					
IX	Vor der Gährung	854,40 Grm.	a) 61,31, b) 45,90 } 107,21	—		6,22
	Nach der Gährung	808,25 Grm.	a) 4,69, b) 3,58 } 8,27	47,64 = 94 pC.	50,57	3,95

*) Die Gährung währte bei I vom 13. Oct. bis 5. Nov. 1864; II v. 15. Sept. bis 16. Oct. 1865; III v. 27. Sept. bis 29. Oct. 1864; IV v. 22. Oct. bis 7. Nov. 1864; V v. 26. Juni bis 8. Aug. 1865; VI v. 26. Juni bis 15. Aug. 1865; VII v. 25. Aug. bis 13. Sept. 1866. Sie fand statt bei I u. III in einem weiten, mit feiner Leinwand bedeckten Gefässe; bei IV, V, VI in Gefässen mit enger bedeckter Oeffnung; bei II, VII, VIII, IX in einer

Gährung verschiedener Fruchtsäfte.

verkorkten Flasche mit eingesetzter Gasleitungsröhre, die unter Quecksilber tauchte. **) In der Zahl für Glucose ist die nicht gährungsfähige süfse Substanz inbegriffen (s. unten); V kleine schwarze Süfskirschen (merises); VI gewöhnliche schwarze Kirschen. — ***) Bei der Gährung der Mirabellen und Zwetschen schied sich am Boden des Gefäfses eine pulverige weifse, dem Inulin ähnliche Substanz ab; die gebildete Hefe blieb im Fruchtmark eingeschlossen.

Von 100 Th. Glucose und anderem Zucker, welche in dem frischen Saft enthalten waren, blieben unzersetzt bei der Gährung:

der Trauben	Aepfel	Zwetschen	Mirabellen	Kirschen
1,9 bis 3,4	2,8 bis 16,7	7,7 bis 8	5,9 bis 18	35,2 bis 38,4 Th.

In einem Liter des vergohrenen Saftes fanden sich noch folgende Mengen von Zucker oder zuckerartigen Substanzen:

im Wein	Cider	Zwetschen-	Mirabellen-	Kirschenwein
4 bis 8	4 bis 8	6 bis 7	12 bis 19	40 bis 46 Grm.

Boussingault vermuthet, dafs der Zuckergehalt des Weins und Ciders in Folge der langsamen Gährung allmälig verschwinde, wiewohl sich derselbe nach 1 bis 2 jähriger Aufbewahrung der Proben nur unerheblich verringert hatte. — Während die Trauben nur Glucose, die Aepfel neben Glucose zuweilen auch einen invertirbaren Zucker (Rohrzucker?) enthalten, finden sich im Fleisch der Steinfrüchte noch andere nicht gährungsfähige Substanzen. Die Kirschen enthalten neben Glucose eine beträchtliche Menge eines krystallisirbaren festen Körpers, welcher weins. Kupferoxydkali reducirt, aber auch nach der Behandlung mit Säuren durch Hefe nicht in Gährung versetzt wird und sich daher in dem vergohrenen Safte wieder findet (vgl. S. 741). In Zwetschen und Mirabellen findet sich eine Substanz (Gummi?), die erst durch Behandlung mit Säuren in gährungsfähige Glucose (Galactose?) übergeht, diese Umwandlung aber auch während der Gährung des Saftes zu erfahren scheint, da sie bei derselben wenigstens zum Theil verschwindet. Hieraus folgt, dafs die Bestimmung der Glucose mittelst weins. Kupferoxydkali vor der Gährung zu ganz irrigen Schlüssen in Bezug auf den zu erwartenden Alkoholgehalt führen kann, wenn nicht vorläufig festgestellt wurde, dafs die direct reducirende Substanz wirklich gäh-

rungsfähiger Zucker und die nach der Behandlung mit Säuren reducirende Rohrzucker oder ein Körper von analogem Verhalten ist. — Der Säuregehalt des Weines ist gröfser als der des Mostes, mag die Gährung bei Zutritt oder Abschlufs der Luft stattgefunden haben; bei den übrigen Früchten verringert sich bei Luftabschlufs die Menge der Säure. Der Alkoholgehalt des Gährungsproductes ist, wohl in Folge von Verdunstung, in allen Fällen geringer als der aus der verschwundenen Glucose berechnete; ein weiterer Verlust (etwa 10 pC. des gebildeten Alkohols betragend) findet bei der Destillation des Kirschen- und Zwetschenbranntweins statt (1). — Schwarze Kirschen und die als *merises* bezeichnete Spielart derselben enthalten im Fruchtfleisch die zur Bildung der Blausäure erforderlichen Substanzen und geben daher blausäurehaltigen Most und ein ebensolches Gährungsproduct, auch wenn die Kerne vorläufig entfernt worden sind. Zwetschen und Mirabellen geben dagegen immer (wenn nicht *zerstofsene* Kerne zugesetzt werden) ein blausäurefreies Destillat. Im Liter Kirschbranntwein fand Boussingault 0,120 bis 0,183 Grm. Blausäure.

Pulque. Gut conservirten Saft der Agave americana vom spec. Gew. 1,046 bei 15°,2 fand J. Boussingault (2) in 1000 Th. bestehend aus :

Levulose .	26,45	Eiweifs . . .	10,18
Rohrzucker	61,71	Ammoniak . .	0,06
Aepfelsäure	8,53	Unorg. Substanzen	6,21
Gummi .	5,45	Wasser . . .	886,46 Th.

Das aus dem eingedickten, mit Wasser wieder annähernd zur ursprünglichen Concentration verdünnten Saft durch Zusatz von Bierhefe erhaltene Gährungsproduct (*pulque*) enthielt im Liter 35,4 Grm. Alkohol, an organischen

(1) In Folge des von den Brennern eingehaltenen Verfahrens, den Helm erst aufzusetzen, wenn das Aufschäumen des Blaseninhalts beim Erwärmen beendigt ist. — (2) Ann. ch. phys. [4] XI, 447.

Säuren das Aequivalent von 1,66 Grm. Schwefelsäurehydrat und 0,04 Grm. Ammoniak, aber keinen Zucker mehr. Es war trüb und besafs einen schwach weinigen, aber nicht den unangenehmen, dem *Pulque fuerte* (1) eigenthümlichen Geruch, welcher sich darin erst nach längerem Stehen über der reichlich abgeschiedenen Hefe entwickelte.

Wein. A. Dupré (2) hat durch einige Versuche gezeigt, dafs der in südlichen Ländern übliche Zusatz von gebranntem Gyps bei der Gährung des Traubenmostes zwar, wenn er erheblich ist, einen etwas concentrirteren Wein liefern kann, sofern der schwefels. Kalk etwa den vierten Theil seines Gewichtes an Wasser bindet, dafs aber dieser Vortheil wieder aufgewogen wird durch den Verlust des Weins, der im Gyps zurückbleibt und etwa dem Gewicht desselben gleichkommt. — Ueber die Umsetzung des schwefels. Kalks mit dem weins. Kali, die Dupré ebenfalls bespricht, liegen bereits eingehendere Untersuchungen vor (3).

Bier. Wie der Wein (4), so wird auch das Bier durch etwa halbstündiges Erhitzen auf 47° bis 53° für längere Zeit haltbar. Habich (5) hat über das dabei einzuhaltende Verfahren berichtet.

J. C. Leuchs (6) machte einige Angaben über das Verhalten des wässerigen Hopfenauszugs, insbesondere darüber, dafs derselbe den bitteren Geschmack durch Einwirkung von Reductionsmitteln (schweflige Säure, Aldehyd, Ameisensäure, in Essigsäure übergehenden Alkohol) verliert.

Essig. Aus Zuckerrüben wird nach einer vorliegenden Mittheilung (7) gegenwärtig Essig in folgender Weise dargestellt. Der frisch ausgeprefste, bis zum spec. Gew. von

(1) Jahresber. f. 1866, 886. — (2) Chem. Soc. J. [2] V, 403. — (3) Jahresber. f. 1865, 829. — (4) Jahresber. f. 1865, 827. — (5) Aus der Bierbrauer 1867, Nr. 6 in Chem. Centr. 1868, 415. — (6) J. pr. Chem. CI, 187. — (7) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 1866, 497 in Chem. Centr. 1867, 79.

1,025 verdünnte Saft wird aufgekocht, nach der Abkühlung auf 16° mit $^1/_2$ Volumprocent Hefe der Gährung überlassen und das vergohrene Product nach und nach in den geschlossenen Gährungsbottich eingetragen, der mit Röhren zum Füllen, zum Einblasen von Luft und zum Einleiten von Dampf, sowie mit einem Ventil zum Austritt der Luft versehen ist. Beim Beginn wird derselbe mit einer gewissen Menge von fertigem Essig und einem gleichen Volum des vergohrenen Saftes nebst etwas Hefe beschickt und nun Luft eingeblasen, welche von unten eintritt und durch siebartige falsche Böden in der ganzen Flüssigkeit vertheilt wird. Die Säuerung des Alkohols ist in wenigen Tagen vollständig, wenn die Temperatur der Mischung durch zeitweiliges Einleiten von Dampf zwischen 21° und 27° erhalten bleibt. Es wird nun neuer Saft zugegeben und in gleicher Weise bis zur Füllung des Bottichs fortgefahren. Von dem fertigen Essig werden dann nur je $^2/_5$ entleert und durch vergohrenen Saft ersetzt. — Um Verlusten bei der Schnellessigfabrikation zu begegnen, schlägt Artus (1) vor, in den oberen Theil des Essigbildners eine Lage von platinirter Kohle so einzuschliefsen, dafs sie von dem Essiggut nicht direct benetzt wird.

Wasser.

E. T. Chapman (2) hat durch einige Versuche bestätigt, dafs bei der Behandlung harter Wasser mit Kalkhydrat auch ein erheblicher ($^1/_2$ bis $^2/_3$ der ganzen Menge betragender) Theil der vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Materie gefällt wird. F. Braun (3) hat den Vorschlag gemacht, die Salze des Meerwassers durch successive Fällung, bezw. Behandlung mit schwefels. Quecksilberoxydul, kohlens. Baryt, metaantimons. Kali und Kieselfluorwasserstoff abzuscheiden, um dasselbe trinkbar

(1) Aus dessen Vierteljahrsschrift für practische Chemie in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 156; Bull. soc. chim. [2] IX, 265. — (2) Laboratory I, 280. — (3) Chem. Centr. 1867, 241.

zu machen. Die Abscheidung der organischen Materie erscheint Ihm unwesentlich.

Brennstoffe. Torf.

A. Vogel (1) hat in Torfwasser einen Gehalt an Ameisensäure, Essigsäure und wahrscheinlich auch Buttersäure nachgewiesen und vermuthet, dafs die saure Reaction des Torfes von diesen Säuren herrührt; fruchtbarer Boden reagirt nach Ihm in der Regel schwach alkalisch.

Steinkohlen.

G. Hinrichs (2) besprach die Untersuchung der Steinkohlen und die Bestimmung ihres Werthes. Der Gehalt derselben an flüchtigen Substanzen läfst sich nach Ihm genau bestimmen, indem man 1 oder 2 Grm. der nicht getrockneten Kohle $3^{1}/_{2}$ Minuten über einer Bunsen'schen Flamme und hierauf, ohne vorher erkalten zu lassen, über Gebläsefeuer erhitzt.

E. Stieren (3) untersuchte Steinkohlen aus dem Alleghany-Thale, Ch. Mène (4) eine gröfsere Zahl Steinkohlen aus dem Königreich Preufsen. Grundmann (5) machte weitere Mittheilung (6) über die Verwitterung der Steinkohlen. Im frischen Zustande sogleich getrocknete Kohle verändert sich in trockenen Räumen fast nicht.

Leuchtstoffe. Fette Säuren.

Nach de Milly (7) läfst sich bei der Darstellung der fetten Säuren durch schwefelsaure Verseifung die Destil-

(1) Aus Sitzungsberichte der bayerischen Academie der Wissenschaften 1866, II in N. Repert. Pharm. XVI, 161. — (2) Aus American Journal of Mining in Chem. News XVIII, 53. — (3) Vierteljahrsschr. pract. Pharm. XVI, 377. — (4) Compt. rend. LXV, 807. — (5) Aus Zeitschrift des Hannöverischen Architecten- und Ingenieur-Vereins 1867, 57 in Chem. Centr. 1867, 528. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1863, 775. — (7) Aus Bull. de la société d'encouragement, Septemb. 1867, 349 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 462.

lation umgehen, wenn der Contact nur kurze Zeit währt. Fette Säuren. Nach Seinen Angaben soll der auf 120° erhitzte Talg in einem gufseisernen Gefäfs mit 6 pC. concentr. Schwefelsäure gemischt und die Mischung nach längstens 3 Minuten in kochendes Wasser gegossen werden. Die Säuren scheiden sich dann zwar als stark gefärbte Schichte ab, liefern aber, da die färbenden Substanzen in der flüssigen Säure löslich sind, durch kaltes und warmes Pressen ein vollkommen farbloses festes Product. 100 Th. Talg geben so 52 Th. fester Säure vom Schmelzp. 54° und aus der gefärbten flüssigen Säure durch Destillation noch 9 bis 10 pC. — Um der massenhaften Production von Oelsäure bei der üblichen Stearinsäurefabrikation überhoben zu sein, schlägt Bourgougnon (1) vor, den Talg oder andere feste Fette in ihrem Gewicht Wasser zu schmelzen, mit $^1/_{10}$ Ammoniak einige Zeit zu erwärmen, bis vollständige Vertheilung in Form einer Emulsion stattgefunden hat und nun durch stärkeres Erhitzen Ammoniak und Wasser zu verdunsten. Die Fette sollen hierbei in einem modificirten Zustand zurückbleiben und durch Pressen vollständig vom Oleïn befreit werden können. — Paraf und Javal (2) zersetzen die bei der Stearinsäurefabrikation gewonnene Oelsäure und flüssige Fette überhaupt zur Gewinnung fester Fettsäuren durch starkes Erhitzen mit dem 2 bis 3fachen Gewicht Kali- oder Natronhydrat bis zur Beendigung der Wasserstoffentwickelung. Die aus palmitins., essigs. und freiem Alkali bestehende Schmelze wird mit wenig Wasser behandelt, um das (in der Lauge unlösliche) palmitins. Salz zu isoliren, das durch Auflösen und Aussalzen mit Chlornatrium gereinigt und mit einer Säure zerlegt wird. In der Mutterlauge bleibt essigs. Natron zurück. Das (nicht ganz neue) Verfahren wurde patentirt. — H. Vohl (3) schlägt vor, die im Seifenwasser

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 461. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 532. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXV, 465; Bull. soc. chim. [2] IX, 170.

und ähnlichen Abfällen enthaltenen Fettsäuren — durch Fällen mit Chlorcalcium, Pressen des Niederschlags, Zersetzen mittelst Salzsäure unter Zuleitung von Wasserdampf, Entfärben der gewaschenen fetten Säuren mit chroms. Kali und Schwefelsäure — zu gewinnen, durch Erhitzen zu entwässern und die festen Säuren in der Kälte auskrystallisiren zu lassen. Die bei der Leimsiederei erhaltene Kalkseife („Leimfett") kann ebenso behandelt werden. — Guérard-Deslauriers (1) beschrieb einen Apparat (Lucimeter) zur Bestimmung des Leuchtwerthes der Brennöle.

Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

H. Vohl (2) berichtete über die Destillationsproducte eines schweren friesländischen Stichtorfs und machte allgemeinere Angaben über die Destillation des Torfes.

B. Silliman (3) machte Mittheilung über die Ausbeute an leichten und schweren Oelen, welche durch Destillation aus Petroleum (sogen. Oberflächenöl) von Santa Barbara County (Californien) erhalten werden. A. Ott (4) beschrieb einen von Lugo construirten patentirten Apparat für die Destillation des Petroleums, in welchem die Erwärmung durch überhitzten Dampf bewerkstelligt wird und die Dämpfe mittelst eines Luftstroms in den Kühler getrieben werden. Durch Zusatz von wenig Salmiak vor der Destillation werden die Oele schillernd. S. F. Pekham (5) beschrieb einen Apparat, in welchem die Destillation kleiner Mengen von Petroleum, Steinkohlen, Schiefern u. a. zum Zweck der technischen Prüfung unter gewöhnlichem oder stärkerem Druck ausgeführt werden kann. Um die schweren Kohlenwasserstoffe des Petroleums, oder verschiedenen Theers in leichtere umzuwandeln, destillirt J. Young (6) dieselben

(1) Aus Armengaud's génie industriel, Juni 1867, 335 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 110. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 321; Chem. Centr. 1867, 456. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIII, 242. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXV, 195. — (5) Chem. News XVI, 199; Sill. Am. J. [2] XLIV, 230. — (6) Aus Armengaud's génie industriel, Novemb. 1866, 278 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 151.

aus starken Dampfkesseln unter einem Druck von etwa 2 Atmosphären.

Nach Hager (1) enthält der Petroleumäther (Siedep. 50 bis 80°) erhebliche Mengen, das käufliche Benzol Spuren von Schwefelkohlenstoff. Das Brennpetroleum ist frei davon. — A. Ott (2) beschrieb das als Schmiermittel benutzte sogen. Vulkanöl (natürliches Petroleum, von dem leichter flüchtigen Antheil durch Destillation befreit und durch Kohle entfärbt); Bizarre und Labarre (3) einen Apparat zur gefahrlosen Aufbewahrung des Petroleums.

Leuchtgas.

H. Hirzel wendet zur Gewinnung von Leuchtgas die bei der Destillation des Petroleums bleibenden schwerflüchtigen Rückstände an. Nach einem von Schilling (4) über dieses patentirte Verfahren gegebenen Bericht wird das Material durch ein Pumpwerk in den hinteren Theil einer eisernen Gasretorte (von $5^{1}/_{2}$ Fufs Länge und 6 Zoll Weite) geprefst und das entwickelte Gas in einen 7 Fufs langen und 12 Zoll weiten, mit Ziegelstücken gefüllten Condensator aus Eisenblech geleitet, aus welchem die condensirten Producte wieder in die Retorte zurückfliefsen, das Gas aber, ohne dafs irgend eine weitere Reinigung erforderlich wäre, in den Gasometer tritt. Die Ausbeute an Gas betrug bei Versuchen von Schilling aus einem Zollcentner Rohmaterial (z. Th. von pennsylvanischem, z. Th. von galizischem Steinöl stammend) bei Torffeuerung 1135 engl. Cubikfufse; der stündliche Gasverbrauch in einem Brenner 1,24 engl. Cubf. Die Leuchtkraft desselben war die 3,68 fache des Münchener Steinkohlengases. — Die Leichtigkeit und Einfachheit und in Folge der Reinheit des Gases auch die Reinlichkeit der Darstellung haben diesem Verfahren schnell eine grofse Verbreitung ver-

(1) Aus pharmac. Centralhalle 1866, 393 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 165; Bull. soc. chim. [2] VII, 527. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 171. — (3) Ann. mines [6] XI, 185. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 485.

Leuchtgas. schafft. Nach Kolbe (1) soll das Gas hauptsächlich aus Acetylen bestehen. F. Reim (2) fand dagegen ein solches aus schwarzen Rückständen von ostgalizischem Petroleum von Hirzel selbst dargestelltes Gas vom spec. Gew. 0,7 bis 0,8 in 100 Vol. zusammengesetzt aus : 17,3 Vol. schweren Kohlenwasserstoffen (hauptsächlich Aethylen), 58,3 Vol. Sumpfgas, 24 Vol. Wasserstoff und 0,4 Vol. Schwefelwasserstoff. Die Leuchtkraft desselben war die dreifache des gewöhnlichen Steinkohlengases. In gleichen Zeiten lieferten gleiche Lichtmengen :

	1 Vol. Steinkohlengas	1/2 Vol. Petroleumgas
unter Verbrauch von Luft	5,8 Vol.	2,9 Vol.
und Bildung von Kohlensäure	0,57 „	0,31 „
„ „ „ Wasserdampf	1,36 „	0,58 „

Nach Hirzel (3), welcher gegen die Richtigkeit dieser Angaben Zweifel erhebt, ist aber die Leuchtkraft des aus guten dunkelgrünen pennsylvanischen Rückständen dargestellten Gases mindestens die 4fache, meistens die 5fache des gewöhnlichen Steinkohlengases.

Nach L. Ramdohr (4) kann die bei der Verarbeitung des Braunkohlentheers erhaltene, als Kreosotnatron bekannte schwarzgefärbte dickliche Auflösung von Carbolsäure und anderen Substanzen in Natronlauge durch trockene Destillation für die Darstellung von Leuchtgas nutzbar gemacht werden. 100 Pfd. Kreosotnatron gaben bei einem Versuch 450 Cubikfufs Gas von der doppelten Leuchtkraft des gewöhnlichen Steinkohlengases. In der Retorte bleibt ein Gemenge von Kohle und kohlens. Natron zurück.

(1) In Seiner Schrift : das neue chemische Laboratorium der Universität Leipzig, 1868, 21. — (2) Wien. acad. Anzeiger 1867, 155; Wien. acad. Ber. LVIII (2. Abth.), 87; J. pr. Chem. CII, 59; Chem. Centr. 1868, 542; Instit. 1867, 415. — (3) Zeitschr. Chem. 1867, 617; Chem. Centr. 1868, 542. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 61; ausführlicher und mit Beschreibung der für die Gasgewinnung zweckmäfsigen Einrichtungen und des Betriebes Arch. Pharm. [2] CXXXII, 53 und 61.

F. H. W. Ilgen (1) beschrieb die Darstellung von Leuchtgas aus getrockneten Weintrestern (100 Pfd. gaben bei Dunkelrothglühhitze 550 Cubikfufs Gas). Die in der Retorte bleibende Kohle ist nach dem Auslaugen mit Wasser und Säuren als Farbe anwendbar.

Leuchtgas.

Henning (2) hat die Vorgänge bei der Entschwefelung des Leuchtgases durch Eisenoxyd besprochen. Er findet, dafs bei der Absorption des Schwefelammoniums, Schwefelkohlenstoffs und Schwefelcyanammoniums der bereits abgeschiedene Schwefel und das gebildete Schwefeleisen wirksam sind, woraus sich erkläre, dafs eine bereits gebrauchte schwefelhaltige Masse ein gröfseres Absorptionsvermögen hat als frisches Eisenoxyd und dafs die Regenerirung einer stark imprägnirten Masse an der Luft nur langsam, unter beständiger Entwickelung von Ammoniak und Neubildung von Schwefeleisen erfolgt. Schwefelsäure entsteht hierbei zwar nur in geringer Menge, häuft sich jedoch bei wiederholtem Gebrauch der Masse allmälig an.

A. Wagner (3) hat durch einige Versuche gezeigt, dafs bei der Revivificirung der gebrauchten Laming'schen Masse zur Reinigung von Steinkohlengas (schwefels. Eisenoxydul, Kalk und Sägespäne) aus dem Schwefeleisen durch die Einwirkung der Luft nicht schwefels. Eisenoxydul, sondern Eisenoxyd entsteht und dafs demnach aller Schwefel abgeschieden wird, entsprechend der Gleichung $(2\,FeS + S) + 3\,O = Fe_2O_3 + 3\,S$ (vgl. oben). Diese Thatsache war übrigens schon durch Gélis (4) festgestellt worden.

A. Richter (5) hat ein nach Angaben von Bunsen ausgebildetes Verfahren zur technischen Analyse des Leuchtgases beschrieben, welches auf der Anwendung bekannter

(1) Dingl. pol. J. CLXXXV, 196. — (2) J. pr. Chem. CII, 411; Zeitschr. Chem. 1868, 509. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXV, 315. — (4) Chem. Centr. 1863, 585. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 394; Zeitschr. anal. Chem. VII, 360, beide mit Abbildungen.

Leuchtgas.

Methoden beruht, von dem gewöhnlichen Verfahren aber sowohl durch die angewendeten Absorptionsmittel als auch dadurch abweicht, dafs alle Messungen über Wasser ausgeführt werden. Bezüglich der eigenthümlichen, zur Absorption und Messung dienenden Apparate, welche das wesentlichste Erfordernifs für die Ausführung der Versuche bilden, verweisen wir auf Richter's ausführliche, durch Abbildungen verdeutlichte Abhandlung und beschränken uns auf Folgendes. Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff werden in gesonderten Portionen, schwere Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Grubengas in einer und derselben Portion bestimmt, und zwar 1) Kohlensäure durch Behandlung eines gemessenen Gasvolums mit titrirtem Kalkwasser und Zurücktitriren mit verdünnter Säure; 2) Schwefelwasserstoff durch Absorption in wässerigem Ammoniak und Titriren mit schwefels. Cadmiumoxyd; 3) Ammoniak durch Absorption in titrirter Salzsäure und Zurücktitriren mit Alkali; 4) die leuchtenden Kohlenwasserstoffe durch Absorption mit Brom oder rauchender Schwefelsäure und Messung des Rückstandes; 5) Kohlenoxyd durch Absorption mittelst Kupferchlorür und 6) Wasserstoff und Grubengas im Rückstand gemeinschaftlich durch Beobachtung der Ausströmungsgeschwindigkeit aus sehr feiner Oeffnung. Zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs soll ein besonderer Antheil des Gases durch ein mit Porcellanstücken gefülltes, auf 300 bis 400° erhitztes Porcellanrohr geleitet werden, um allen Schwefel in Schwefelwasserstoff zu verwandeln und als solchen zu bestimmen. Für die Berechnung der Resultate hat Richter Formeln gegeben.

Verschlechterung der Zimmerluft durch Beleuchtung.

v. Gorup-Besanez (1) theilt die Resultate von Versuchen mit, welche B. Zoch unter Seiner Leitung über den Einflufs der künstlichen Beleuchtung auf die Luft ge-

(1) Zeitschr. f. Biologie I, 117.

schlossener Räume ausgeführt hat. Es betrugen in einem Zimmer von 72 Cub.-Meter Capacität, mit Sandsteinwänden und 2 Fenstern :

Verschlechterung der Zimmerluft durch Beleuchtung.

die Brenndauer	der Verbrauch	der Kohlensäuregehalt in 1000 Vol. Luft vor dem Versuch	nach dem Versuch	die Kohlensäurezunahme
bei Gasbeleuchtung [Lichtstärke = 10,5 Normalflammen *)] :				
48 Minuten	4 Cub.-Fuſs	0,555 Vol.	1,395 Vol.	0,840
4 Stunden	20 „	0,647 „	2,954 „	2,307
bei Beleuchtung mit Petroleum (spec. Gew. 0,805) Lichtstärke = 3,5 Normalflammen) :				
1 Stunde	15,25 Grm.	0,593 Vol.	1,072 Vol.	0,479
4 Stunden	61,20 „	0,697 „	1,577 „	0,880
bei Oelbeleuchtung :				
1 Stunde	27 Grm.	0,908 Vol.	1,244 Vol.	0,336
4 Stunden	118 „	0,769 „	1,537 „	0,768.

*) Münchener Stearinkerzen, 4 auf's Pfund.

Für gleiche Brenndauer ergab sich die Kohlensäurezunahme bei verschiedenen Beobachtungen mit einem und demselben Leuchtstoffe annähernd gleich; bei längerer Brenndauer stieg aber die Kohlensäure nicht in gradem Verhältniſs, weil der Luftwechsel durch die natürliche Ventilation ein stärkerer wurde. Zoch berechnet aus einer gröſseren Reihe von Versuchsergebnissen die folgenden Werthe für die Kohlensäurezunahme, welche die drei Beleuchtungsstoffe bei gleicher Lichtintensität (= 10 Normalflammen) für einen Raum von 100 Cub.-Metern mit natürlicher Ventilation ergeben würden :

Brenndauer	Kohlensäurezunahme für 1000 Vol. Luft für Petroleum	Leuchtgas	Oel
1 Stunde	0,929	0,708	0,537
2 „	1,456	1,342	1,038
3 „	1,779	1,513	1,190
4 „	1,811	1,562	1,229.

Die Oelbeleuchtung liefert die kleinste, die Gasbeleuchtung unter den gewöhnlichen Bedingungen der Lichtstärke die gröſste Menge von Kohlensäure, und Petroleum nur bei gleicher Helligkeit die höchsten Zahlen. Ob die bei der Beleuchtung auftretenden unvollkommenen Verbrennungsproducte (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, Kohle)

in ihrem Einflufs auf den Athmungsprocefs den Nebenproducten der Respiration und Perspiration gleichwerthig sind und ob demnach der in Folge der künstlichen Beleuchtung zunehmende Kohlensäuregehalt der Luft ebenso wie bei der mit den Athmungsproducten inficirten als Mafsstab für ihre Verschlechterung dienen kann, betrachtet Gorup-Besanez als offene Frage.

Anwendung der Pflanzenfaser; Wolle; Seide; Gerben. Pflanzenfaser.

Payen (1) hat über verschiedene Verfahrungsweisen zur Gewinnung von Cellulose (Papierstoff) aus Holz berichtet. Er findet, dafs durch die Behandlung des Holzes mit verdünnter Salzsäure nach dem Verfahren von Bachet und Marchard (2) nur die der incrustirenden Substanz beigemischte schwammige Cellulose in Zucker verwandelt, die ursprüngliche Zellenmembran aber ebensowenig als die eigentliche incrustirende Substanz angegriffen wird (3). Die letztere wird durch die Behandlung mit Kali entfernt; die Zellenmembran bildet den Papierstoff. — Filghmann (4) erhitzt Holz und andere vegetabilische Faser zur Bereitung des Papierstoffs in verschlossenen Gefäfsen mit wässeriger schwefliger Säure und wenig Alkali.

G. Tissandier (5) besprach die Verwendung der Wurzel der Luzerne zur Papierfabrikation. Die rohe

(1) Compt. rend. LXIV, 1167; Chem. Centr. 1868, 20; Dingl. pol. J. CLXXXV, 308. — (2) Jahresber. f. 1866, 663. — (3) Als Beweis hierfür giebt Payen an, dafs sich der Kohlenstoffgehalt des Fichtenholzes durch Behandlung mit Salzsäure erhöht. Reine Cellulose enthält 44,4 pC., die incrustirende Substanz nach Payen's Annahme 54,5 pC. Kohlenstoff. Trockenes Fichtenholz ergab ihm 48,88 pC. C und 6,74 pC. H; dasselbe nach der Behandlung mit Salzsäure 51,13 pC. C und 6,16 pC. H. Beide Proben waren vor der Analyse mit Alkohol und mit kaltem und kochendem Wasser ausgelaugt. — (4) Aus Annales du génie civil, April 1867, 271 in Bull. soc. chim. [2] VIII, 137. — (5) Bull. soc. chim. [2] VII, 148.

Wurzel liefert durch längeres Kochen mit Natronlauge, Auswaschen, Bleichen mit Chlorkalk, Waschen und Trocknen 47,5 pC., die gewaschene 56,4 pC., die ausgefaserte 66,4 pC. ihres Trockengewichtes an Papiermasse. Das daraus dargestellte Papier ist tadellos. Gaynage und Gignon (1) gewinnen in derselben Weise Papierstoff aus Seegras (*Zostera marina*) (2).

Pflanzenfaser.

Um bedrucktes Papier wieder in brauchbaren Papierstoff zu verwandeln, erhitzt P. Schützenberger (3) dasselbe, wenn nöthig nach vorläufiger Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, Petroleum oder ähnlichen Lösungsmitteln, mit einer alkalischen Lösung (von kohlens. oder kiesels. Alkali, Harzseife u. a.) und entfernt die Druckerschwärze durch gründliches Auswaschen.

Fournet (4) beschrieb die Gewinnung der Ginsterfaser und ihre Verarbeitung zu Geweben (5).

Wolle.

Nach H. Grothe (6) lassen sich Baumwolle und Wolle [wie Seide und Wolle (7)] durch ihr Verhalten beim Erhitzen unterscheiden. Die Baumwolle wird in niedrige-

(1) Nach einer Angabe von Payen in der S. 952 angeführten Abhandlung. — (2) Um die bei dieser und besonders bei der Strohpapierfabrikation sich ergebende schwarze Natronlauge nutzbar zu machen, lassen C. E. Amos und W. Anderson (aus Mechanic's Magazine, Novbr. 1866, 341 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 308) dieselbe von Oben in einen mit Coaks gefüllten Gebläseofen einfliefsen, auf dessen Sohle sich das Alkali als kohlens. und schwefels. Salz ansammelt. Bei Zusatz einer dem Alkaligehalt äquivalenten Menge von Kalkhydrat zur schwarzen Flüssigkeit soll nur kohlens. Natron entstehen. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 460. — (4) Bull. soc. chim. [2] VIII, 223. — (5) Darüber, dafs Kartoffeln durch 30 stündige Maceration mit Wasser, das 8 pC. Schwefelsäure enthält, in eine weifse plastische Masse übergehen, die sich nach dem Auswaschen, Pressen und Trocknen wie Meerschaum verarbeiten läfst (vegetabilischer Meerschaum), und dafs Rüben bei gleicher Behandlung eine hornähnliche Masse (vegetabilisches Hirschhorn, aus gelben Rüben Coralllignin) geben, hat C. Puscher (Dingl. pol. J. CLXXXIII, 239) Mittheilung gemacht. — (6) Zeitschr. anal. Chem. VI, 477; Chem. Centr. 1868, 96. — (7) Jahresber. f. 1864, 812.

rer Temperatur als die Wolle zersetzt, unterliegt zuerst der trockenen Destillation und hinterläfst dann braune oder verkohlte Splitter von unveränderter Form. Wolle rollt sich beim Erhitzen zusammen, bläht sich unter Knotenbildung auf, zerplatzt indem eine goldgelbe erstarrende Substanz destillirt und zerfällt endlich in die einzelnen Zellen. Unter dem Mikroscop können diese Veränderungen mit den kleinsten Mengen beobachtet werden.

Nach A. L. Trenn (1) ist eine sehr verdünnte (nicht über $^1/_2$ pC. des Salzes enthaltende) Lösung von kohlens. Ammoniak zum Waschen der Wolle und zum Ersatz des bisher für diesen Zweck angewendeten gefaulten Urins vollkommen geeignet.

Seide. Unterscheidung derselben von Wolle.

Zur Prüfung der Seidenstoffe auf beigemischte Wolle liefert nach R. Wagner (2) der Schwefelgehalt der letzteren, in Folge dessen sie beim Kochen mit Kalilauge Schwefelmetall und Sulfhydrat bildet, eine sehr empfindliche Reaction (3). Man löst etwa 0,1 Grm. des zu untersuchenden Stoffs in 5 bis 10 CC. schwefelfreier Kalilauge in der Siedehitze, verdünnt mit Wasser auf 100 CC. und prüft 1 CC. dieser Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium. Die Lösung der reinen Seide (die keinen Schwefel enthält) bleibt farblos, die der Wolle färbt sich violett. Ein Controlversuch durch Zusatz von alkalischer Wollelösung ist im ersten Falle anzurathen.

Gerben.

G. L. Loversidge (4) wurde ein Gerbeverfahren patentirt, das in der Anwendung schwach alkalischer Bäder, die successiv von steigender Concentration genommen

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 479; Bull. soc. chim. [2] VII, 584. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 527; J. pr. Chem. CI, 126; Zeitschr. Chem. 1867, 540; Zeitschr. anal. Chem. VI, 23; Chem. Centr. 1868, 95; Bull. soc. chim. [2] VIII, 464. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 812. — (4) Aus Mechanic's Magazine, Octob. 1867, 231 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 480.

werden (schwächere oder stärkere Abkochungen von Valonia mit 3 bis 5½ Pfd. kohlens. Kali oder Natron auf 675 Liter), besteht und in kürzerer Zeit ein besseres Leder liefern soll als das übliche Verfahren.

Färberei. Beizen.

M. Rössler (1) beschrieb die Darstellung von (salpeters.) Eisenbeize.

J. W. Swan (2) wendet zur Fixirung der mit Gelatine oder Gummi verdickten Farben Lösungen von schwefels. Chromoxyd oder Chromalaun (1 Th. des letzteren in 20 Th. Wasser) an, welche Gelatine und Gummi fällen. Auch zum Gerben, zur Fixirung mit gelatinehaltiger Schwärze angefertigter Drucke, zur Fixirung photographischer, auf Gelatine erzeugter Copieen und anderen Anwendungen sollen Chromoxydlösungen (die durch chroms. Kali und saure Reductionsmittel ersetzt werden können) zweckmäfsig sein.

Krappfarben.

E. Kopp (3) hat die von Ihm gegebene Methode der Verarbeitung des Krapps (4) zu dem Zweck modificirt, die Farbstoffe in einem Zustand von Reinheit und in einer Form zu isoliren, in welchen sie direct für den Zeugdruck anwendbar sind. Seiner hierauf bezüglichen Abhandlung, in welcher die bis jetzt zur Extraction des Krapps befolgten Verfahrungsweisen kritisch besprochen und alle für den technischen Betrieb wichtigen Einzelnheiten des neuen

(1) Dingl. pol. J. CLXXXV, 147; Chem. Centr. 1868, 208; Bull. soc. chim. [2] VIII, 375. — (2) Aus Mechanic's Magazine, August 1867, 133 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 235. — (3) In Seiner Schrift : Perfectionnements apportés au traitement de la garance et à la fabrication des extraits de garance pour l'impression, Mulhouse 1867; ferner aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse XXXVII, 437 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 329, 409; in kurzem Auszug Bull. soc. chim. [2] IX, 161. — (4) Jahresber. f. 1861, 938; f. 1864, 814.

Krappfarben. Verfahrens beschrieben sind, entnehmen wir die folgenden wesentlichsten Punkte desselben.

1) Der gemahlene Krapp wird zur Extraction des Zuckers 12 Stunden mit wässeriger schwefliger Säure, die etwas Schwefelsäure enthält, macerirt, die zuckerhaltige Weichflüssigkeit abgezogen und der Rückstand ausgeprefst (200 Kil. Krapp, 7 bis 8 Hectoliter schweflige Säure, und 1,75 bis 2 Liter Schwefelsäure sind ein passendes Verhältnifs). 2) Der Rückstand wird in der Wärme mit schwefliger Säure methodisch bis zur Erschöpfung ausgezogen (hierzu wird gleichzeitig kalte wässerige schweflige Säure und kochendes Wasser in die Extractionsfässer geleitet). 3) Wird der so behandelte Krapp einer methodischen Auslaugung mit einer 1 bis $1^1/_2$ procentigen Lösung von kohlens. Natron, zuerst bei etwa 60°, zuletzt bei Siedehitze unterworfen, worauf mit kochendem Wasser nachgewaschen wird. Um die letzten Reste der Farbstoffe, die durch kohlens. Natron nicht unmittelbar ausgezogen werden können, löslich zu machen, wird der Rückstand von 3) mit einer schwachen Schwefelsäure (der Mutterlauge des grünen Alizarins, s. u.) einige Zeit gekocht, gewaschen und dann abermals mit kohlens. Natron, hierauf mit schwacher Natronlauge und zuletzt mit kochendem Wasser extrahirt. — Die Verarbeitung dieser Auszüge geschieht in folgender Weise. 1) Die Weichflüssigkeit, welche den gröfsten Theil des Zuckers und einen kleineren der Farbstoffe enthält, wird mit 0,2 bis 0,5 pC. concentr. Schwefelsäure auf 60° bis 70° erwärmt und nach der Fällung des Purpurins (die nahezu vollständig erfolgt) zur Oxydation (und theilweisen Verdunstung) der schwefligen Säure in einen Raum geleitet, in welchem sie einem raschen Luftstrom auf einer grofsen Oberfläche begegnet; sie wird dann durch Hefe in Gährung versetzt und aus dem Gährungsproduct der Alkohol abdestillirt. Aus der rückständigen Flüssigkeit wird nach Zusatz von 3 pC. concentr. Schwefelsäure durch einstündiges Sieden ein reichlicher

Niederschlag von grünem Alizarin gefällt; die alizarin-
haltige Mutterlauge findet im Betrieb Verwendung. 2) Die bei der methodischen Auslaugung mit schwefliger Säure erhaltene Flüssigkeit wird mit 3½ bis 4 pC. Schwefelsäure versetzt, zur Abscheidung des Purpurins auf 35 bis 40° und hierauf zur Abscheidung des grünen Alizarins längere Zeit zum Sieden erhitzt. Mit der hierbei bleibenden Lauge werden 3) die alkalischen Auszüge bis zur stark sauren Reaction versetzt, wodurch der Farbstoffgehalt derselben, gemengt mit vielen fremden Substanzen, als braungelbes Gerinnsel gefällt wird. Gewaschen und getrocknet bildet er das gummöse Extract (*extrait pectique*). — Das durch Erhitzen gefällte Purpurin ist zum Färben von Wolle und Seide und zur Bereitung von rothen und rosenfarbenen Lacken genügend rein. Das grüne Alizarin wird durch Waschen mit salzsäurehaltigem und zuletzt mit reinem Wasser von anhängendem gelbem Farbstoff befreit, bei etwa 70° getrocknet und zur Isolirung der reineren Verbindung („Alizarinextract für den Druck von Lila und Violett") mit Alkohol, Holzgeist, unter 100° siedenden Kohlenwasserstoffen oder ähnlichen Lösungsmitteln (in einem dem Payen'schen Digestor ähnlichen Apparat) extrahirt. Das Alizarin scheidet sich im Siedegefäfs nahezu rein in braungelben Krusten ab, die nach dem Erkalten mit Wasser zerrieben, abgewaschen und getrocknet werden; die Mutterlauge kehrt in den Apparat zurück. Bei Anwendung von schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen (Siedep. 150 bis 170°) ist es wegen der harzigen Substanzen, die sich in diesen finden oder beim Erhitzen bilden, nothwendig, die Dämpfe in einen geschlossenen, mit langer Sicherheitsröhre und einem verschliefsbaren Abflufsrohr versehenen Cylinder zu leiten, welcher das grüne Alizarin enthält. Der abfliefsenden Lösung wird in diesem Falle das Alizarin am besten durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen und aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. 3) Das gummöse Extract wird zur Darstellung eines

Krappfarben. für den Druck von Roth, Rosa und Braun geeigneten Farbstoffs verarbeitet. Kopp beschreibt hierzu mehrere Behandlungsweisen. Am zweckmäſsigsten fand Er die Anwendung saurer Thonerdesalze, welche die fremden Substanzen nicht aufnehmen, die Farbstoffe aber in der Siedehitze leicht lösen und beim Erkalten wieder abscheiden. Das teigige oder trockene Extract wird in dem 10 bis 15fachen Gewicht einer angesäuerten Lösung von schwefels. Thonerde (die die Metallgefäſse weniger angreift als das salzs. Salz) von 1,028 bis 1,041 spec. Gew. vertheilt, die Mischung durch Einleiten von Dampf zum Sieden erhitzt, einige Zeit darin unterhalten und nach der Klärung noch heiſs filtrirt. Der bei dem Erkalten in rothgelben Flocken abgeschiedene Farbstoff wird abgepreſst, mit wenig Wasser gewaschen, mit sehr verdünnter (8procentiger) Schwefelsäure eine Stunde im Dampfbade erhitzt und zuletzt mit angesäuertem und mit reinem Wasser ausgewaschen, wonach der Farbstoff als schön orangegelbes Magma zurückbleibt. Durch Auflösen in siedendem Schieferöl, Schütteln der Lösung mit alkalischer Lauge und Fällung aus dieser alkalischen Lösung durch Säuren wird derselbe beständiger und giebt reinere und lebhaftere Farben. Mit den nicht gelösten Rückständen ist dieselbe Behandlung noch einigemale zu wiederholen.

Ein zum directen Druck geeignetes Krappextract erhält man ferner nach J. Pernod (1), indem man Krapp oder Garancine mit kochendem schwefelsäurehaltigem Wasser (5 Grm. Säure im Liter) in einem Verdrängungsapparat auszieht und den beim Erkalten ausgeschiedenen Niederschlag durch Auswaschen von Säure befreit (die Flüssigkeit kann zu weiteren Auszügen dienen). Der Niederschlag wird mit Stärkmehl oder Gummi verdickt, mit einer kleinen Menge essigs. Thonerde (für Roth) oder

(1) Compt. rend. LXIV, 1288; Instit. 1867, 244; Bull. soc. chim. [2] VII, 533; Dingl. pol. J. CLXXXV, 304; Chem. Centr. 1868, 1024.

essigs. Eisenoxyd (für Violett) versetzt und die Mischung unmittelbar auf die Gewebe gedruckt. Die Zeuge werden dann gedämpft, gereinigt und bei 60° durch ein Seifenbad passirt. Martin (1) löst die gemengten Krappfarbstoffe in concentrirter Schwefelsäure und setzt der Lösung pulveriges Zink zu. Durch nachheriges Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Niederschlag ab, der ebenfalls unmittelbar zum Zeugdruck verwendbar ist und die reinen Farben des Alizarins giebt.

Krappfarben.

C. Köchlin (2) hat auf Unterschiede aufmerksam gemacht, welche sich bei dem Färben mit krystallisirtem und mit sublimirtem Alizarin zeigen. Das letztere giebt mit Thonerdebeize nicht das eigenthümliche Carminroth, das mit dem krystallisirten (nicht sublimirten) oder mit Krappextract erhalten wird, sondern ins Violette spielende Töne. Das Violett mit Eisenbeize wird mit dem sublimirten Alizarin reiner.

Bernard (3) kürzt das langwierige Oelbeizen für das Türkischrothfärben durch Anwendung eines vorher oxydirten Oeles ab (4). Derselbe hat für das Krappfärben eine Vorschrift gegeben.

Indigo.

M. Rössler (5) beschrieb die Darstellung des Indigcarmins. — Bernard, Scheurer und Tempé (6) imprägniren mit Indigo gefärbte Lumpen zur Wiedergewinnung des Farbstoffs mit schwacher Natronlauge (vom spec. Gew. 1,008) und erhitzen sie 5 Stunden lang in einem Kessel mit doppeltem Boden durch Einleiten von Wasser-

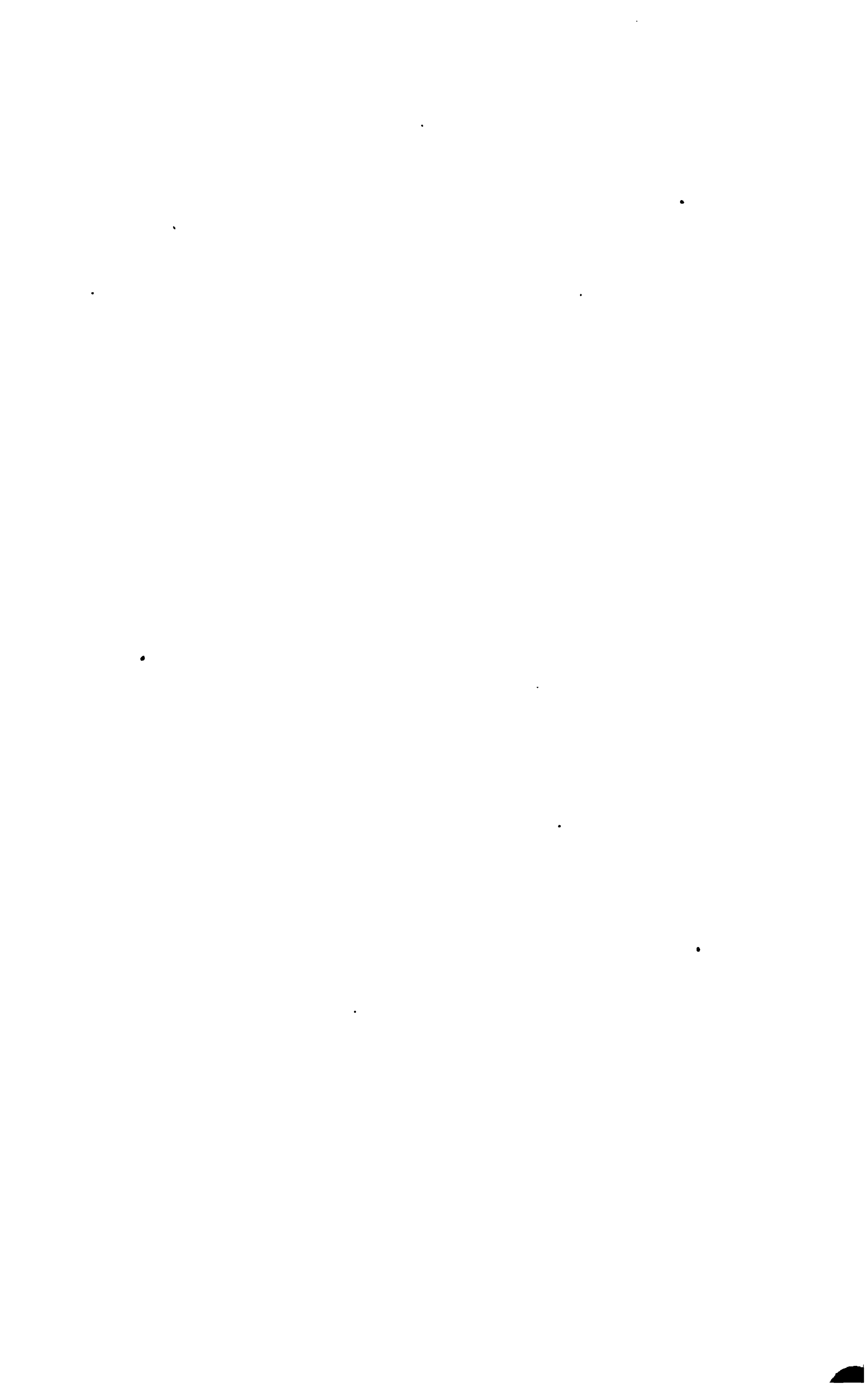
(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 463. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 235; Chem. Centr. 1867, 959. — (3) Bull. soc. chim. [2] VIII, 302. — (4) In 15 Kilogr. auf 95 erhitztes Leinöl werden 2,1 chlors. Kali und hierauf sehr allmälig und in kleinen Antheilen 1,8 Kilogr. Oxalsäure eingetragen und die Mischung schliefslich 2 Stunden im Kochen unterhalten. Vgl. über ein einfacheres und rationelleres Verfahren Jahresber. f. 1856, 823. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXV, 66; Bull. soc. chim. [2] VIII, 381. — (6) Bull. soc. chim. [2] VIII, 301.

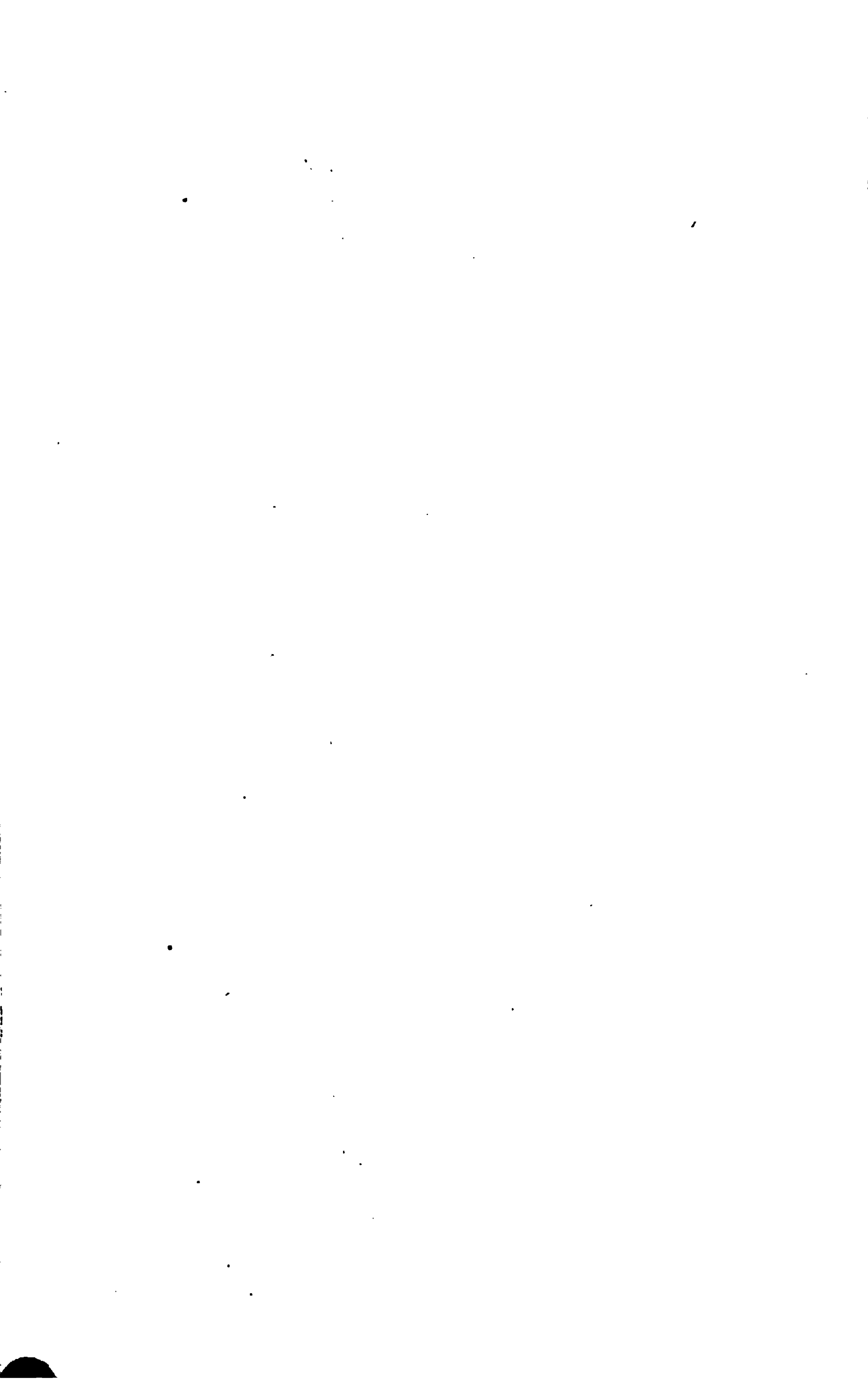
dampf. Alles Indigo geht als reducirter Farbstoff in Lösung und wird aus dieser durch Säuren gefällt.

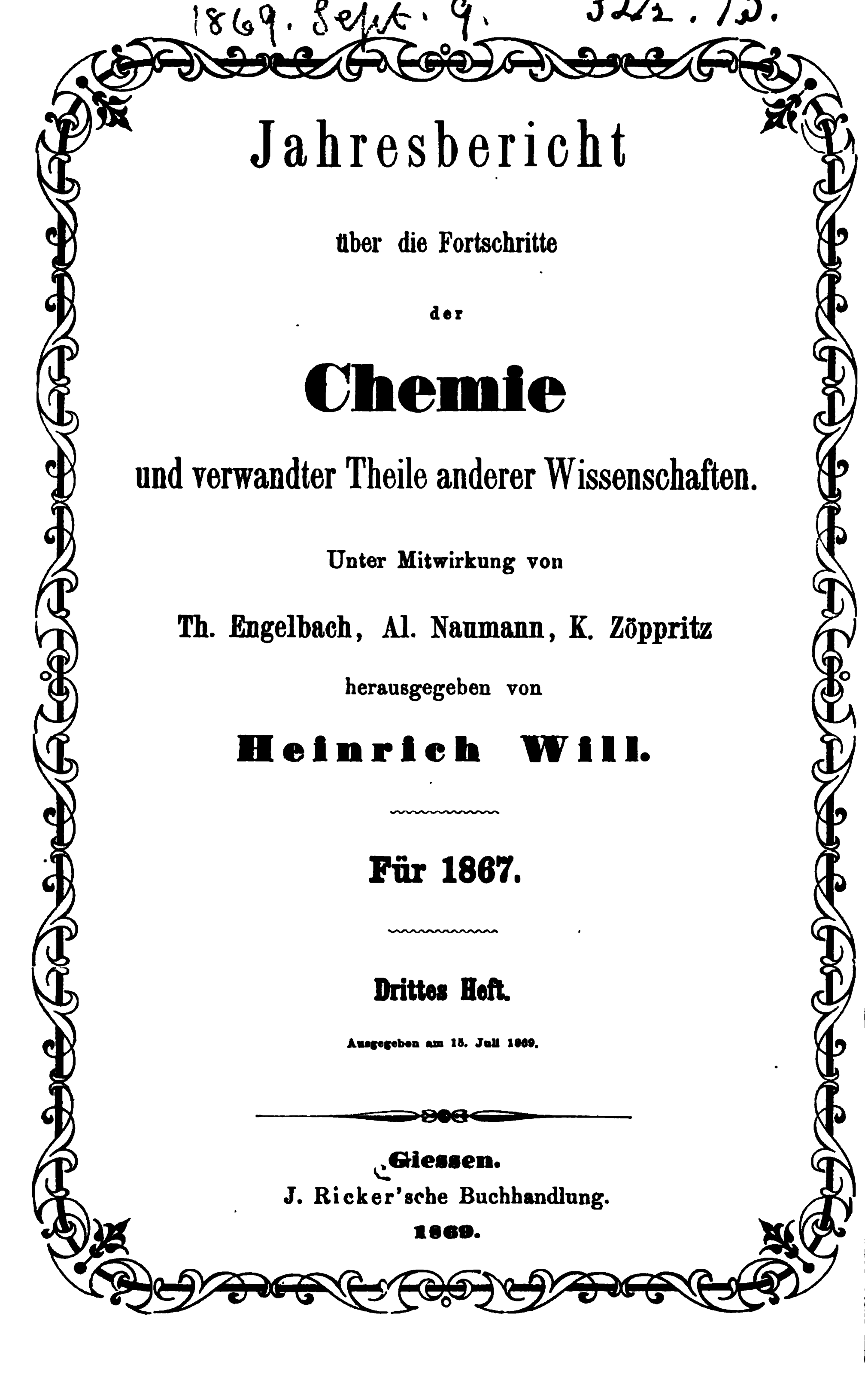
Prüfung des Anilins.

M. Reimann(1) hat ein Verfahren beschrieben, nach welchem das käufliche Anilin auf seine Brauchbarkeit zur Darstellung von Fuchsin geprüft werden kann. Er bezeichnet das in den Fabriken aus dem bis 100° destillirenden Theil des rohen Benzols erhaltene Anilinöl als Kuphanilin, das aus dem über 100 bis 150° siedenden dargestellte als Baranilin. Das Kuphanilin destillirt bis etwa 190° und enthält neben kleinen Mengen von Benzol und Nitrobenzol, Wasser und Odorin durchschnittlich 90 pC. Anilin und 5 pC. Toluidin; das zwischen 180 und 220° destillirende Baranilin besteht aus etwa 70 pC. Toluidin und 30 pC. höher siedenden Basen oder anderen Substanzen. Aus diesen beiden Producten wird das käufliche Anilin in bestimmten Verhältnissen gemischt. Um die Zusammensetzung eines solchen Oeles annähernd zu ermitteln, unterwirft Reimann dasselbe der fractionirten Destillation in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer und beobachtet die in dem vorgelegten graduirten Cylinder innerhalb 180° bis 210° von 5 zu 5 Graden übergehenden Mengen des Destillates. Wasser, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe destilliren zuerst, etwaige Reste von Nitroverbindungen bleiben in der Retorte zurück. Durch Versuche hat Reimann die Mengen von Destillat, welche in den einzelnen Temperaturintervallen aus verschiedenen Mischungen erhalten werden, ermittelt und in der folgenden Tabelle zusammengestellt, welche bei einer solchen Prüfung Anhaltspunkte gewährt; vgl. auch S. 871. — *K.* bedeutet Kuphanilin, *B.* Baranilin :

(1) Dingl. pol. J. CLXXXV, 49; Zeitschr. anal. Chem. VII, 378; Bull. soc. chim. [2] VIII, 140.







Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, Al. Naumann, K. Zöppritz

herausgegeben von

Heinrich Will.

Für 1867.

Drittes Heft.

Ausgegeben am 15. Juli 1869.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1869.

Mischungen von		Mengen des Destillates in CC., bis										
K.	*B.*	180°		185°		190°	195°	200°	205°	210°	215°	Rest
100	0	2,5	6	54	—	34	—	—	—	—	—	3,5
90	10	7	—	50	—	34	5	—	—	—	—	4
85	15	2,5	—	29,5	—	56,5	7,5	—	—	—	—	4
80	20	5,5	—	22	—	55,5	8,5	—	—	—	—	8,5
75	25	3,5	3,5	5,5	—	55,5	15	9	4,5	—	—	3,5
62,5	37,5	4	3	2,5	—	41	25	8,5	5	4,5	—	6,5
60	40	—	—	7	—	37	33	—	16	—	—	7
50	50	4	3	4,5	—	7,5	42	19	10	3,5	—	6,5
37,5	62,5	2	2	—	—	5,5	40	28,5	11	7,5	—	3,5
25	75	3	2,5	2,5	—	4,5	17	36	10	8	4,5	5
0	100	—	—	—	2	1,5	8	18	39	19	7	5,5

Die beste Ausbeute an Fuchsin (34 bis 35 pC. des angewendeten Anilinöles) wird mit einer Mischung von 3 Th. Kuphanilin und 1 Th. Baranilin oder annähernd 3 Th. Anilin und 1 Th. Toluidin erhalten.

Anilinfarbstoffe.

R. Brimmeyr (1) berichtete über verschiedene bekannte Anilinfarbstoffe.

Anilinviolett.

Nach Ch. Lauth (2) gehen manche Methylanilinsalze durch bloſses Erhitzen nahezu vollständig in Farbstoffe über. Das Methylanilinviolett (3) (welchem der Name *Violet de Paris* beigelegt worden ist) stellt man nach Ihm zweckmäſsig dar, indem man eine Mischung von 10 Th. Methylanilin, 3 Th. Salzsäure und 200 Th. Sand auf 100 bis 120° erhitzt. Dem Product wird der Farbstoff durch Wasser entzogen; durch mehrmaliges Ausfällen mittelst eines alkalischen Salzes erhält man denselben rein, als grüne Masse. Lauth betrachtet dieses Violett, das auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (salpeters. Kupferoxyd, essigs. Quecksilberoxyd) auf Methylanilin dargestellt werden kann, als nur isomer mit dem Methylrosanilinviolett (4), von welchem es sich auch dadurch unterscheidet, daſs es

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 519; CLXXXV, 44. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 363; Labor. I, 138; J. pr. Chem. CII, 317; Zeitschr. Chem. 1867, 474. — (3) Jahresber. f. 1866, 905. — (4) Jahresber. f. 1864, 819.

nur in neutraler Lösung schön violette Farbentöne giebt (jenes nur in saurer) und nur durch reichlichen Säurezusatz gebläut wird.

Duprey (1) stellt lösliches Anilinviolett (Aethylrosanilinsalze) durch Zersetzung des jodwasserstoffs. Aethylrosanilins (Hofmann'sches Violett) mit siedender Natronlauge, Auflösen der Base in einer Säure und Fällen der Lösung durch Chlornatrium oder schwefels. Natron dar.

Ueber neue blaue und violette Farbstoffe, welche Caro durch Einleiten von salpetriger Säure in saure Lösungen von Rosanilinblau und -violett, Behandeln der gebildeten Azoverbindung mit einem Reductionsmittel (Zinnchlorür), Fällen der rothen Lösung durch Natronlauge und Lösen des Niederschlages in Essigsäure erhält, liegt nur eine kurze Notiz (2) vor.

Mauvanilin. Der als Mauvanilin bezeichnete violette Farbstoff (S. 507) kann nach Girard und de Laire (3) in folgender Weise direct erhalten werden. Man erhitzt 100 Th. käufliches Anilin (vom Siedep. 183 bis 188°, einer Mischung von 2 Mol. Phenylamin und 1 Mol. Toluidin entsprechend) mit 115 Th. trockener Arsensäure oder 164 Th. einer 70procentigen Lösung des Anhydrids in derselben Weise wie zur Darstellung des Rosanilins einige Stunden auf 170°, behandelt nach Beendigung der Reaction das Product mit kochendem Wasser, welches etwa gebildetes Rosanilin- und Chrysotoluidinsalz auflöst, und zersetzt das zurückbleibende, mit fremden Substanzen gemischte arsenigs. und arsens. Mauvanilin durch caustisches Natron. Die abgeschiedene und ausgewaschene unreine Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung durch Chlornatrium gefällt, wobei der Rest des Chrysotoluidins gelöst bleibt. Oder man behandelt die rohe Base mit Aether

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 95. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 269. — (3) Bull. soc. chim. [2] VII, 366.

und Benzol, welche nur das Mauvanilin und Chrysotoluidin auflösen, die dann durch Auflösen in Salzsäure und Fällen der Lösung mit Chlornatrium zu scheiden sind. Der in verdünnten Säuren und Aether oder Benzol unlösliche Rückstand besteht hauptsächlich aus Violanilin. Alle anderen für die Darstellung des Rosanilins angewandten Oxydationsmittel können in gleicher Weise für die des Mauvanilins dienen.

Diphenylaminblau.

Nach Girard und de Laire (1) bilden sich aus Diphenylamin und den analogen Basen (2) durch Erhitzen mit Anderthalb-Chlorkohlenstoff Farbstoffe, ein schwarzblauer aus Diphenylamin, kastanienbrauner aus Ditoluylamin, violettblauer aus Phenyltoluylamin, rein blauer aus einer Mischung von Diphenylamin und Ditoluylamin. Zur Darstellung des letzteren (sogen. Diphenylaminblau's) erhitzt man 2 Th. käufliches Diphenylamin (Gemenge von Diphenylamin und Ditoluylamin) mit 3 Th. Anderthalb-Chlorkohlenstoff in einem Destillationsapparate einige Stunden auf etwa 160°, wo die Umsetzung unter Entwickelung von Einfach-Chlorkohlenstoff und Salzsäure erfolgt. Die rückständige broncefarbige Masse wird gepulvert, mit Petroleum oder Benzol ausgelaugt, um derselben unveränderte Basen und Chlorkohlenstoff zu entziehen, der Rückstand in Alkohol oder Holzgeist gelöst und die filtrirte blaue Lösung durch das doppelte Volum Salzsäure gefällt. Nach zweimaliger Wiederholung der Lösung und Fällung ist der Farbstoff, dessen Menge etwa 40 pC. der angewendeten Basen beträgt, vollkommen rein.

Anilingrün.

Paraf und Wanklyn (3) stellen Anilingrün nach einem Verfahren dar, das im Princip mit dem von Poirrier und Chappat (4) angedeuteten übereinstimmt. Eine Mischung von gleichen Theilen Rosanilin, Holzgeist und

(1) Bull. soc. chim. [2] VII, 363. — (2) Jahresber. f. 1866, 431. — (3) Bull. soc. chim. [2] VII, 269. — (4) Jahresber. f. 1866, 904.

Anilingrün. einem Alkoholjodür wird 3 Stunden lang auf 110° erhitzt und das Product mit einer Lösung von kohlens. Natron ausgelaugt, das den grünen Farbstoff aufnimmt und violetten zurückläſst. Man zersetzt den Rückstand durch caustisches Alkali und behandelt die abgeschiedene, getrocknete und gepulverte Base wiederholt in gleicher Weise, wodurch sie zum gröſsten Theil in grünen Farbstoff übergeht. Die Reinigung desselben wird durch seine Löslichkeit in verdünnten Lösungen von kohlens. Natron erleichtert. — Fredière (1) erhält einen in Wasser löslichen grünen Farbstoff *(vert de Saint Rambert)* durch Erhitzen von 2 bis 4 Th. des violetten Farbstoffs von Poirrier und Chappat, 2 bis 4 Th. Jodmethyl oder -äthyl und 1 bis 2 Th. Aetznatron. P. Alfraisse (2) wendet als Anilingrün (Gelb und Blau) pikrins. Triäthylrosanilin an. Zur Darstellung desselben löst man käufliches Hofmann'sches Blau in 3 Th. 90 procentigem Alkohol und erhitzt die Lösung mit 1/2 bis 1 Th. Jodäthyl zuerst für sich (um der vollständigen Verwandlung in Triäthylrosanilinsalz sicher zu sein) und hierauf einige Stunden mit 1 bis 2 Th. Aetzkali. Das sorgfältig ausgewaschene Product wird in dem 500 bis 600 fachen Gewicht kochenden Wassers gelöst und Pikrinsäure bis zur gelben Färbung zugesetzt. Beim Erkalten schlägt sich das pikrins. Salz nieder, dessen alkoholische Lösung als Färbebad dient.

Anilingrau. Ein als Mureïn bezeichnetes Anilingrau wird nach Carvès und Thirault (3) durch Vermischen einer Lösung von 1 Th. Anilin in 2 Th. Salzsäure mit einer Lösung von 1/2 Th. zweif.-chroms. Kali und 1/2 Th. schwefels. Eisenoxydul in verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure und 3 Th. Wasser) erhalten. Der sich abscheidende klebrige Teig wird mit kaltem Wasser gewaschen und zum

(1) Moniteur scientifique X, 368. — (2) Aus Moniteur de la teinture, August 1867, 173 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 324. — (3) Aus deutsche Industriezeitung in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 159.

Färben in kochendem Wasser gelöst. Die Farbe widersteht Seifen und Säuren.

Färben mit Anilinschwarz.

J. Persoz (1) beizt wollene Gewebe zum Schwarzfärben mit Anilin durch einstündiges Eintauchen in ein kochendes, aus 1 Liter Wasser, 5 Grm. zweifach-chroms. Kali, 3 Grm. schwefels. Kupferoxyd und 2 Grm. Schwefelsäure bestehendes Bad, und bringt sie nach dem Abwaschen in eine Lösung von oxals. Anilin vom specif. Gewicht 1,008 bis 1,015. Baumwolle wird mit chroms. Blei gebeizt. Higgin (2) wendet zu demselben Zweck Mischungen von chlors. Kali, salzs. Anilin und arsens. Chromoxyd (oder statt des letzteren Chromoxyd und arsens. Eisenoxydul, Chromoxyd und Kupferoxyd, oder wolframs. Chromoxyd) mit Stärkekleister an, womit die Stoffe bedruckt und dann gedämpft werden. Aus den angegebenen Mischungen soll Chromsäure entstehen und als Oxydationsmittel wirken.

Fuchsinrückstände.

R. Brimmeyr (3) besprach die zur Gewinnung des Arsens aus den Fuchsinrückständen vorgeschlagenen Methoden (4). Nach Paraf (5) lassen sich aus solchen Rückständen durch Ausziehen mit kalter und heifser Salzsäure noch Farbstoffe gewinnen. Der kalt bereitete Auszug giebt auf Zusatz von Kalkwasser (nach der Vorschrift bis zur Neutralisation) einen rothen, der heifs bereitete einen gemischten violetten oder granatrothen Niederschlag, die beide in schwefliger Säure theilweise löslich und in dieser Lösung, nach dem Verjagen des Säureüberschusses durch Aufkochen, unmittelbar zum Färben verwendbar sind. Die von den Niederschlägen getrennten Flüssigkeiten enthalten arsenigs. und arsens. Kalk und sollen durch Verdampfen einen als Kuhkothsalz verwendbaren Rückstand liefern.

(1) Bull. soc. chim. [2] VIII, 463. — (2) Bull. soc. chim. [2] VII, 93. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 145. — (4) Jahresber. f. 1866, 902. — (5) Bull. soc. chim. [2] VII, 92.

Schwarzfärben der Seide.

Ueber das Schwarzfärben der Seide und die Nachtheile des bei demselben üblichen Schwerens (wodurch Gewicht und Volum der Seide auf das Doppelte erhöht werden können) berichtete P. Bolley (1).

Caramelbraun.

Th. Sherlock (2) und F. Thompson (3) beschrieben die Darstellung von Caramelbraun.

Mineralfarben. Bleiweifs.

A. Girard (4) bringt zur Darstellung von Bleiweifs gekörntes reines Blei mit reinem Wasser in ein Fafs (von Buchenholz), das mittelst hohler, in das Innere mündender Zapfen in einem Lager um seine Axe drehbar ist, und läfst während der Rotation zuerst nur Luft, nach mehreren Stunden auch Kohlensäure durch die Zapfen einströmen. Das in 6 bis 7 Stunden reichlich gebildete Bleiweifs wird von dem rückständigen Metall durch Schlämmen getrennt.

Kupfergrün.

Wiederhold (5) wurde die Anwendung einer Kupferseife (aus Leinölseife und Kupferlösung oder aus Leinölsäure und Kupferoxyd bereitet und mit Kohlenwasserstoffen zu verdünnen) als grüne Farbe für den Zeugdruck patentirt.

Ultramarin.

E. Röhrig (6) gab eine Zusammenstellung einiger auf die Geschichte des Ultramarins bezüglicher Thatsachen.

Violettes Chlorsilber.

Poitevin (7) hat jetzt das Verfahren beschrieben, nach welchem das zur Erzeugung farbiger Photographieen geeignete violette Chlorsilberpapier (8) erhalten wird. Man überzieht nicht albuminirtes photographisches Papier zuerst mit einer Schicht von weifsem Chlorsilber, entweder indem man es (mit einer Seite) auf ein Chlornatriumbad (10 Th. Salz, 100 Th. Wasser) und nach dem Trocknen auf ein

(1) Aus schweizerische polytechn. Zeitschrift XII, 85 in Dingl. pol. J. CLXXXVI, 476. — (2) Chem. News XV, 282; Dingl. pol. J. CLXXXV, 236. — (3) Chem. News XV, 242; Dingl. pol. J. CLXXXV, 238. — (4) Bull. soc. chim. [2] VIII, 456. — (5) Bull. soc. chim. [2] VIII, 301. — (6) Chem. News XVI, 188, 212. — (7) Aus Bulletin de la société française de Photographie durch Berliner photogr. Mittheil., April 1867, 11 in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 501. — (8) Jahresber. f. 1865, 278.

8procentiges Bad von salpeters. Silber legt, oder indem man dasselbe auf einer Seite mit einer Mischung gleicher Theile einer gesättigten Lösung von chroms. Kali und einer 10procentigen Lösung von schwefels. Kupfer bestreicht, im Dunkeln trocknet, mit der präparirten Oberfläche auf das Silberbad bringt und dann mit Wasser, dem man zuletzt Salzsäure zusetzt, abwascht. So präparirtes Papier wird nun in Wasser getaucht und nach Zusatz einer kleinen Menge von 5procentiger Zinnchlorürlösung (etwa 20 CC. auf ein Blatt) der Einwirkung des Tageslichtes im Schatten ausgesetzt, wo es nach 5 bis 6 Minuten die erforderliche dunkelviolette Färbung (die bei längerem Aussetzen in Grauschwarz übergeht) annimmt. Gewaschen und im Dunkeln getrocknet ist dieses Papier vollkommen haltbar.

Bronzefarben.

R. Wagner (1) hat eine geschichtliche Darlegung der Entwickelung der Bronzefarben-Industrie gegeben und die Darstellung derselben beschrieben. Er fand diese Farben stets aus Kupfer (oder einer Legirung von Kupfer und Zink), Sauerstoff und Fettsubstanz bestehend (2). Der Kupfergehalt betrug in I französischen, II englischen und III bayerischen Bronzefarben in 100 Th. :

Handelsbezeichnung	I	II *)	III
Kupferroth	97,82	—	98,92
Violett	—	—	98,82
Orange	94,44	90,82	95,30
Hochgelb	—	82,37	81,55
Speisegelb	—	—	82,34
Blafsgelb	81,29	80,42	—

*) Die englischen Bronzen enthielten etwas Eisen, keine aber Nickel, Zinn oder Silber.

(1) J. pr. Chem. CII, 298; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 463. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 621. — O. Reinsch (Dingl. pol. J. CLXXXIV, 369) beschrieb die Anfertigung farbiger Metallblättchen (durch Betropfen von Zwischgold mit Schwefelammonium), irisirender Membranen (8 Th. Collodium werden mit 1 Th. Lavendelöl gemischt zur Syrupconsistenz verdunstet und auf Wasser getropft), metallischer glänzender Schichten (von Silber, Gold oder Schwefelblei), welche diesen Membranen zur

Firnisse.

Nach H. Violette (1) lösen sich Bernstein, Copal und andere Harze auch ohne vorher stark erhitzt oder geschmolzen worden zu sein (2) in vollkommen trockenen Kohlenwasserstoffen und Oelen (Leinöl) auf, wenn sie mit denselben in verschlossenen Gefäfsen auf 350 bis 400° erhitzt werden (der Druck im Apparat erreicht bei Terpentinöl 20 Atmosphären). Zweckmäfsig ist es zur Darstellung solcher Firnisse, den Wassergehalt der Harze vorher durch gelindes Rösten zu entfernen (3).

Unterlage dienen und anderes Aehnliche, zur Verzierung von Metall, Glas oder Porcellan und zum Druck auf Papier oder Stoffe mittelst Eiweifs oder Gummi. — (1) Aus Annales du génie civil, Octob. 1866, 649 in Dingl. pol. J. CLXXXIII, 402. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 626. — (3) R. Böttger (aus dessen pol. Notizblatt 1867, Nr. 14 in Dingl. pol. J. CLXXXV, 317; Bull. soc. chim. [2] VIII, 459) übergiefst zur Bereitung von Copalfirnifs 4 Th. farblosen fein gepulverten Copal in einem verschliefsbaren Gefäfs mit einer Lösung von 1 Th. Campher in 12 Th. Aether, schüttelt bis der Copal vollständig aufgequollen ist und setzt nun 4 Th. absoluten Alkohol und 1 Th. Terpentinöl zu. Die dickflüssige Mischung trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von welchen die obere wasserhelle der Firnifs ist, die untere aber nochmals mit gecamphertem Aether behandelt wird.

Mineralogie.

Allgemeines. Nomenclatur und Classification.

J. D. Dana (1) spricht sich in einer Abhandlung über systematische mineralogische Nomenclatur für die allgemeine Annahme der (schon bei den Griechen und Römern sich findenden) Endsylbe *it* aus; zur unterscheidenden Bezeichnung der Felsarten empfiehlt Er die Endsilbe *yt*.

Derselbe (2) hat gezeigt, dafs bei Anwendung der S. 4 dargelegten Betrachtungsweise die Silicate einfache und übersichtliche chemische Formeln erhalten.

W. Odling (3) benutzt als Ausgangspunkt zu einer Classification der natürlichen Silicate die nachstehenden

(1) Sill. Am. J. [2] XLIV, 145; Phil Mag. [4] XXXIV, 407. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 252. — Dana ordnet die Silicate in die vier Hauptklassen der *Unisilicate*, mit dem Sauerstoffverhältnifs der Kieselsäure und der Basen = 1 : 1, der *Bisilicate* mit dem Verhältnifs 2 : 1, der *Subsilicate* mit dem Verhältnifs 1 : 2, 2 : 3 oder 3 : 4 und der *intermediären Silicate* (Parasilicate) mit dem Verhältnifs zwischen 2 : 1 und 1 : 1. Die allgemeine Formel der Unisilicate ist demnach z. B. $SiR_2\Theta_4$, die der Bisilicate $SiR\Theta_3$, oder :

Unisilicate

$$\left.\begin{matrix} Si \\ (R_2, R, \beta R, \gamma R, \delta R)_2 \end{matrix}\right\}\Theta_4$$

Bisilicate

$$\left.\begin{matrix} Si\Theta \\ (R_2, R, \beta R, \gamma R, \delta R) \end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Bezüglich der in ihrem Kieselsäuregehalt so verschiedenen Feldspathe vgl. bei diesen. — (3) Chem. News XV, 164, 230. Vgl. Jahresber. f. 1859, 151 f.

vier Hauptgruppen, unter welche sich die gröfsere Zahl der untersuchten Silicate ihrer Zusammensetzung nach einreihen lasse :

Sesquisilicate : x $(M_2Si_2O_5)$ oder x $(2MO, 3SiO_2)$
Metasilicate : y $(MSiO_3)$ oder y (MO, SiO_2)
Orthosilicate : z (M_2SiO_4) oder z $(2MO, SiO_2)$
Parasilicate : z (M_2SiO_4) . y $(MSiO_3)$.

Alkalische Reaction von Silicaten.

Kenngott (1) hat gezeigt, dafs viele bis jetzt als unlöslich betrachtete Mineralien, insbesondere Silicate, eine alkalische Reaction geben, wenn man dieselben als feines Pulver auf befeuchtetes Curcumapapier bringt. Bezüglich der einzelnen von Kenngott auf dieses Verhalten geprüften Mineralien verweisen wir auf die Abhandlung.

Metalloïde. Diamant.

T. L. Phipson (2) beobachtete das Vorkommen von Diamantkörnern in dem metallführenden Sand von Freemantle in West-Australien. Neben Iserin (titanhaltigem Eisenoxyd) als vorwaltendem Bestandtheil enthielt der Sand auch Zirkon, Bergkrystall, Topas und Apatit.

Anthracit.

Dumas (3) untersuchte einen durch seine ungewöhnliche Härte ausgezeichneten Anthracit von unbekanntem Ursprung. Das Mineral bildete undurchsichtige, aus unregelmäfsigen concentrischen Blättern bestehende knollige Stücke, welche Glas und selbst härtere Körper ritzten. Das spec. Gew. 1,66 und die Zusammensetzung A (nach Abzug der ungleichförmig vertheilten, 4 bis 11 pC. betragenden Asche) entspricht dem Anthracit :

	C	H	O	Summe
A	97,6	0,7	1,7	100,0.

Ch. Mène (4) machte die Beobachtung, dafs die matt-

(1) Jahrb. Min. 1867, 302, 429, 769; J. pr. Chem. CI, 1, 474; Zeitschr. Chem. 1867, 576; 1868, 95; Bull. soc. chim. [2] IX, 54. — (2) Compt. rend. LXIV, 87; Jahrb. Min. 1867, 608. — (3) Compt. rend. LXIV, 547; J. pharm. [4] V, 286; J. pr. Chem. CI, 314; Chem. Centr. 1868, 78; Sill. Am. J. [2] XLIV, 108. — (4) Compt. rend. LXIV, 674; Chem. Centr. 1868, 78.

schwarze, anthracitische, keine Coaks gebende Steinkohle von Creuzot, von dem spec. Gew. 1,42 und der Zusammensetzung B beim zweistündigen starken Glühen in einer Muffel unter Beibehaltung der Form in eine stahlgraue, Glas und Stahl ritzende Substanz von dem spec. Gewicht 1,637 und der Zusammensetzung C sich verwandelte :

Anthracit.

	C	H	Asche	O u. Verl.	Summe
B	98,2	0,2	1,2	0,4	100,0.
				Flücht. Mat.	
C	96,8	—	2,2	1,0	100,0.

Anthracit von Valbonnais in Savoyen wird nach vierstündigem Glühen ebenfalls so hart, dafs er Glas ritzt.

Graphit.

Derselbe (1) analysirte ferner die nachstehenden krystallisirten und amorphen Graphite : I von Cumberland, a sehr schöne, b gewöhnliche Probe, c käuflich, in Stücken; II d und e von Passau; III f und g von Mugrau (Böhmen); IV von Fagerita (Schweden); V von Ceylon; h krystallisirt, i käuflich; VI k u. l von Südaustralien, Cie. Musninie (Spencero Gulf); VII Graphit aus den Hütten m von Creuzot, n von Givors, o von Vienne, p von Terrenoire; VIII Kohle von Gasretorten; IX Graphit von Alstad (Mähren); X von Zaptau (Niederösterreich); XI von Hrn. Hoback (Prag); XII von Ceara (Brasilien); XIII von Canada (Buckingham); XIV von Madagaskar; XV q u. r von Pissie (Hautes-Alpes); XVI von Brussin (Francheville, Rhone); XVII von Vaugnessay (Rhone); XVIII s u. t von Sainte-Paule (Rhone); XIX von Swarbock (Böhmen); XX vom Ural (Mont Alibert) :

(1) Compt. rend. LXIV, 1091; Dingl. pol. J. CLXXXV, 378.

	Spec. Gew.	Flüchtige Substanz	Kohlenstoff	Asche	Zusammens. der Asche in 100 Th.				
					SiO_2	Al_2O_3	Fe	CaO, MgO	Alkal. u. Verlust
I. a	2,345	1,10	91,55	7,35	0,525	0,283	0,120	0,060	0,012
I. b	2,238	3,10	80,85	16,05	—	—	—	—	—
I. c	2,585	2,62	84,38	13,00	0,620	0,250	0,100	0,026	0,004
II. d	2,303	7,30	81,08	11,62	0,537	0,356	0,068	0,017	0,022
II. e	2,310	4,20	73,65	22,15	0,695	0,211	0,055	0,020	0,019
III. f	2,119	4,10	91,05	4,85	0,618	0,285	0,080	0,007	0,010
III. g	2,227	2,85	90,85	6,30	—	—	—	—	—
IV.	2,109	1,55	87,65	10,80	0,586	0,315	0,072	0,005	0,022
V. h	2,350	5,10	79,40	15,50	—	—	—	—	—
V. i	2,265	5,20	68,30	26,50	0,503	0,415	0,082	0,000	0,000
VI. k	2,370	2,15	25,75	72,10	—	—	—	—	—
VI. l	2,285	3,00	50,80	46,20	0,631	0,285	0,045	—	0,039
VII. m	2,582	—	90,80	9,20	0,225	0,175	0,375	0,255	0,005
VII. n	2,457	—	84,70	15,30	0,559	0,155	0,120	0,155	0,001
VII. o	2,583	0,15	88,30	11,55	—	—	—	—	—
VII. p	2,430	—	83,50	16,50	0,500	0,160	0,105	0,200	0,035
VIII.	1,885	0,25	95,25	4,50	0,720	0,243	0,030	—	0,007
IX.	2,327	1,17	87,58	11,25	—	—	—	—	—
X.	2,217	2,20	90,63	7,17	0,550	0,300	0,143	—	0,007
XI.	2,330	2,07	82,68	15,25	—	—	—	—	—
XII.	2,386	2,55	77,15	20,30	0,790	0,117	0,078	0,015	—
XIII.	2,286	1,82	78,48	19,70	0,650	0,251	0,062	0,005	0,012
XIV.	2,408	5,18	70,69	24,13	0,596	0,218	0,068	0,012	0,006
XV. q	2,457	3,20	59,67	37,13	0,687	2,008	0,081	0,015	0,009
XV. r	2,328	2,17	72,68	25,15	—	—	—	—	—
XVI.	2,203	0,28	92,00	7,72	—	—	—	—	—
XVII.	2,105	0,18	94,30	5,57	—	—	—	—	—
XVIII. s	2,365	0,17	92,50	7,33	—	—	—	—	—
XVIII. t	—	0,14	93,21	6,65	—	—	—	—	—
XIX.	2,348	1,05	88,05	10,90	0,020	0,285	0,063	0,015	0,017
XX.	2,176	0,72	94,03	5,25	0,642	0,247	0,100	0,008	0,003

Metalle. Gold.

D. Forbes (1) analysirte Gediegen-Gold von englischen Fundorten. A vom Clogau Quarzgang Nr. 2 in Wales; B Waschgold aus dem Mawddach-Flufs bei Gwynfynydd:

	Spec. Gew.	Au	Ag	Cu	Fe	X *)	Summe
A a	17,26	90,16	9,26	Spur		0,32	99,74
A b	15,62	89,83	9,24	—	Spur	0,74	99,81
B	15,79	84,89	13,99	—	0,34	0,43	99,65

*) Quarz.

Die Analyse A entspricht nahezu der Formel Au_6Ag.

(1) Phil. Mag. [4] XXXIV, 338; J. pr. Chem. CIV, 61; Jahrb. Min. 1868, 748.

Antimon.

Gediegen Antimon findet sich nach A. Weisbach (1) auf Gängen in silurischem Thonschiefer auf der etwa 70 Meilen von Quebeck (Canada) entfernten Russelgrube.

Arsenide. Löllingit und Leukopyrit.

V. v. Zepharovich (2) bezeichnet das der Formel FeAs entsprechende Arseneisen aus der Sideritlagerstätte der Lölling, bei Hüttenberg in Kärnthen als Löllingit, und das Arseneisen Fe_4As_3 (Kenngott's Löllingit) als Leukopyrit. Das letztere Mineral findet sich auch in einem späthigen Siderit auf dem Schwarzgrubner Gang in Pribram; es enthält nach einer Analyse von W. Mrázek, welche Zepharovich (3) mittheilt : A im Ganzen; B nach Abzug von FeS_2, FeAs :

	S	As	Sb	Fe	Co	Quarz	Summe
A	4,21	57,90	3,49	31,46	0,34	2,58	99,98.

	Leukopyrit	Mifspickel	Quarz	Summe
B	75,92	21,48	2,58	99,98.

Sulfuride. Boulangerit und Jamesonit.

Zepharovich (4) theilt ferner eine Anzahl von R. Helmhacker und von E. Boricky ausgeführter Analysen des Schwefelantimonblei's von Pribram mit. Von zehn Analysen ergaben sieben die Zusammensetzung des Boulangerits, 3 PbS, SbS_3, eine die des Jamesonits, 2 PbS, SbS_3 und zwei die einer Mittelstufe. Der wie es scheint nur am Eusebi-Gange vorkommende Jamesonit läfst sich von dem faserigen Boulangerit ohne Analyse nicht mit Sicherheit unterscheiden; er bildet plattenförmige oder sphäroidische, von körnigem Galenit eingeschlossene Parthien mit deutlich entwickelter feinfaseriger Textur. Auf dem Adalberti-Gange finden sich dichte, faserige, nadel- und haarförmige, durch Uebergänge verbundene Abänderungen des Boulangerits, ähnlich wie sie für den Jamesonit bekannt sind.

(1) Aus den Verh. des Bergm. Vereins zu Freiberg in der Berg- und Hüttenm. Zeit. XXVI, 114 in Jahrb. Min. 1867, 609. — (2) Aus d. Verh. der k. russ. min. Ges. zu St. Petersb. [2] III, 24 in Jahrb. Min. 1867, 715. — (3) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 45. — (4) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 30; Wien. acad. Anz. 1867, 169.

Meneghinit. G. vom Rath (1) ermittelte die Krystallform des Meneghinits von der Grube Bottino in Toskana. Das Mineral krystallisirt nicht rhombisch, wie Q. Sella (2) fand, sondern monoklinometrisch, mit dem Axenverhältnifs der Grundform a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,361639 : 1 : 0,116825 und dem schiefen Axenwinkel = 92°19′42″. Die sehr kleinen flächenreichen Krystalle erscheinen als gestreifte Prismen von theils gerundeter, theils etwas breiter Form und haben mit manchen Varietäten des Antimonglanzes Aehnlichkeit; auch sind sie wie dieser zuweilen geknickt oder gekrümmt. Vom Rath beobachtete an denselben 21 verschiedene Flächen, unter welchen $\infty P . \infty P^3/_2$ bis $\infty P 3 . \infty P \infty . \infty P \infty . 0P$. — $P\infty$ bis — $28 P\infty . + {}^9/_8 P\infty . - 2P2$. Es ist die Neigung von $\infty P\infty : - 2P\infty = 124°30′$; $\infty P\infty : - P\infty = 110°0′$; $\infty P\infty : \infty P = 160°8′$. Häufig sind die Krystalle zu Zwillingen verwachsen und haben dann bei symmetrischer Ausbildung rhombischen Habitus. Spaltbarkeit zeigte sich nur parallel $\infty P\infty$. — Spec. Gew. 6,339 bis 6,345. Die Analyse führt zu der schon von Bechi (3) aufgestellten Formel $4 PbS, SbS_3$:

S	Sb	Pb	Cu	Fe	X*)	Summe
16,97	18,87	61,47	0,89	0,23	0,82	98,25.

*) Unzersetztes.

Glaukodot. G. Tschermak (4) theilt eine von E. Ludwig ausgeführte Analyse des Glaukodots von Hakansbö in Schweden mit. Das Mineral hat die Form des Arsenkieses und steht im Kobaltgehalt zwischen dem Glaukodot von Huasko und den (von Tschermak als Danaite unterschiedenen) kobaltärmeren Kobaltarsenkiesen. Die Analyse ergab die der Mischung $(FeAsS)_6$ $(CoAsS)_4$ entsprechende Zusammensetzung :

(1) Pogg. Ann. CLXXXII, 372; Jahrb. Min. 1868, 854. — (2) Jahresber. f. 1862, 712. — (3) Jahresber. f. 1852, 845. — (4) Wien. acad. Ber. LV (1. Abth.), 447; im Ausz. Jahrb. Min. 1867, 712; vorl. Anz. Wien. acad. Anz. 1867, 72; J. pr. Chem. C, 445; Jahrb. Min. 1867, 477; Instit. 1867, 287.

S	As	Fe	Co	Summe
19,80	44,03	19,34	16,06	99,23.

F. v. Kobell (1) analysirte den Glaukodot von Hakansbö ebenfalls und fand :

S	As	Fe	Co	Ni	SiO_2	Summe
19,85	44,30	19,07	15,00	0,80	0,98	100,00.

Fahlerz.

J. L. Smith (2) untersuchte Fahlerz (Tetrahedrit), welches von E. T. Cox in den Kelloggmines bei Little Rock in Pulaski Co., Arkansas, neben Tennantit, Nakrit und anderen Mineralien aufgefunden wurde. Das sehr flächenreiche Fahlerz (spec. Gew. 4,78 bis 5,08) enthält nach zwei Analysen :

	Sb	S	Cu	Fe	Zn	Ag	As	Summe
I.	26,50	26,71	36,40	1,89	4,20	2,30	1,02	99,02
II.	27,01	25,32	33,20	0,82	6,10	4,97	0,61	98,03.

C. W. Paykull (3) analysirte Fahlerz, welches als grofse Seltenheit im graugrünen Malakolit eingewachsen in Långban's Gruben in Wermland sich findet. Es hat das spec. Gew. 4,97 und enthält, neben Spuren von Blei und Arsen :

S	Sb *)	Ag	Cu	Fe	Zn	Summe
23,32	28,76	10,00	30,04	1,86	6,02	100,00

*) Aus dem Verlust.

Derbes braunschwarzes Fahlerz (Polytelit) aus der Foxdal Silber-Bleigrube auf der Insel Man enthält nach Forbes (4) (Härte 3,5, spec. Gew. 4,97) :

S	Sb	Ag	Cu	Fe	Zn	Pb	X*)	Summe
27,48	24,85	13,57	22,62	4,80	4,65	1,48	0,34	99,74.

*) Quarz.

Schwarzkupfererz und Rahtit.

H. Credner (5) theilt die von A. Trippel ausgeführten, indessen nicht unter sich übereinstimmenden Ana-

(1) J. pr. Chem. CII, 409; Chem. Cent. 1868, 1040; Bull. soc. chim. [2] X, 25; Instit. 1868, 109. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIII, 67; J. pr. Chem. CI, 497. — (3) Aus Oefvers. af akad. Förhand. (1866) XXIII, 85 in J. pr. Chem. C, 62; Bull. soc. chim. [2] VIII, 41. — (4) In der S. 792 angeführten Abhandlung. — (5) Aus dem Repert. of the American Bureau of mines, New-York 1866 in Jahrb. Min. 1867, 612.

lysen einiger Kupfererze aus den Gruben von Ducktown in Tennessee mit. A giebt die Zusammensetzung von Schwarzkupfererz (*black oxyd of copper*) und B die des Rahtits, welches letztere Mineral schon von Tyler und Shepard (1) analysirt wurde :

		S	Fe	Cu	Zn	Cd	CuO	Fe_2O_3	X*)	Summe
A	a	18,75	0,93	71,91	—	—	5,75	1,50	0,72	99,56
	b	25,40	26,55	41,00	—	—	3,80	0,63	1,78	99,17
B	c	30,44	11,38	3,68	54,50	Spur	—	—	—	100,00
	d	34,18	19,82	9,82	36,50	0,36	—	—	—	100,68

*) Lösl. Kupfer- und Eisensulfat.

Enargit. Nach einer Mittheilung von Zepharovich (2) fand J. v. Pettko auf der Gabe-Gottes-Grube unweit des am Fuſse des Matragebirges gelegenen Bergorts Parad krystallisirten Enargit, der nach einer Analyse von Bittsansky 6 pC. Antimon enthält :

S	As	Sb	Cu	Summe
32	14	6	47	99.

Pyrit. Ch. Mène (3) analysirte eine Anzahl gelber und weiſser Pyrite von verschiedenen Fundorten Frankreichs mit nachstehendem Resultat (im Mittel mehrerer Analysen). I aus der Champagne; kugelförmige und länglich runde Stücke; II weiſser, etwas gelblicher Pyrit aus dem oolithischen Eisenstein von Villebois und Serrières (Ain); III leicht efflorescirender weiſser Pyrit von Sail-les-Bains bei Couzan (Loire); IV weiſser Pyrit aus den Ammoniten von Beauregard, Mazenay und Laverpillière; V Pyrit aus den Steinkohlen a von Creuzot und b von Sainte-Étienne; VI bituminöser Pyrit von Oise und Aisne; VII gelber nicht efflorescirender Pyrit von Chessy und von Saint-Bel (Rhône); VIII Pyrit aus den Eisenerzen von Lavoulte; IX gelber Pyrit a von Allevard, b von Gard, c von Aude; X Pyrit a von der Insel Elba, b von Conflens (Ariège), c von Allier (Isserpent).

(1) Jahresber. f. 1866, 917. — (2) Aus der Zeitschr. Lotos, Febr. 1867 in Jahrb. Min. 1867, 477. — (3) Compt. rend. LXIV, 867; Chem. Centr. 1868, 527.

	Spec. Gew.	S	Fe	HO	SiO_2	Al_2O_3	Alkal. (Verlust)	Kohlens. Kalk	Bitum. Substanz
I.	4,175	46,4	40,9	2,1	8,4	1,7	0,5	—	—
II.	4,182	48,2	42,0	1,4	5,8	1,3	—	0,7	0,4
III.	4,208	50,2	43,4	2,9	2,6	0,2	0,5	—	—
IV.	4,206	50,7	44,0	0,9	3,2	0,5	0,2	—	0,1
V. a	4,180	49,1	42,5	0,9	5,8	0,8	0,4	—	0,3
V. b	4,180	48,4	42,3	0,6	6,5	1,0	0,6	—	0,3
VI.	4,176	44,8	38,9	1,7	11,3	2,4	0,5	0,3	—
VII.	4,620	46,5	39,3	0,1	9,9	3,8	0,2	—	—
VIII.	4,760	48,7	42,9	0,07	6,98	0,82	0,2	0,02	0,25
IX. a	4,750	48,5	42,1	0,4	6,5	2,0	0,5	—	—
IX. b	4,720	49,7	42,0	0,2	7,0	1,1	—	—	—
IX. c	4,742	49,1	43,5	0,2	6,0	1,0	0,2	—	—
X. a	4,800	52,2	43,5	—	4,0	0,1	0,2	—	—
X. b	4,810	52,4	43,1	0,2	3,5	0,7	0,1	—	—
X. c	4,803	52,7	44,2	0,2	2,5	—	0,4	—	—

Selenide. Eukairit, Berzelianit und Crookesit.

A. E. Nordenskjöld (1) analysirte Eukairit und Berzelianit aus der Kupfergrube Skrikerum, Provinz Calmar, so wie neues, als Crookesit bezeichnetes thalliumreiches Mineral von demselben Fundort. Der Eukairit bildet kleine undurchsichtige silberweifse bis bleigraue Körner von der Härte 2,5 und dem spec. Gew. 7,48 bis 7,51; Die Analyse (A, a b) führt, wie die von Berzelius, zur Formel (Ɛu, Ag)Se. — Der Berzelianit ist ein schwarzes oder schwarzblaues krystallinisches Pulver, von dem spec. Gew. 6,71; die Analyse (B, c d) stimmt nahezu mit der Formel $(Cu_3Ag_9)Se$. Das Crookesit bildet bleigraue dichte Massen von der Härte des Kupferglanzes und dem spec. Gew. 6,9; die Analyse (C, e f g) entspricht der allgemeinen Formel (ƐuTlAg)Se.

	Cu	Ag	Fe	Tl	Se	Summe
A a	24,86	42,57	0,35	Spur	—	—
A b	25,83	44,21	0,36	Spur	32,01	102,41
B c	53,14	4,73	0,54	0,38	39,85	98,64
B d	52,15	8,50	0,35	Spur	38,74	99,74
C e	46,11	1,44	0,63	18,55	—	—
C f	46,55	5,04	0,36	16,27	30,86	99,08
C g	44,21	5,09	1,28	16,89	32,10	99,57

(1) In der S. 274 angeführten Abhandlung, wo Ann. Chem. Pharm. CXLV, 127 zu lesen ist.

Wasserfreie Oxyde. Quarz.

G. Jenzsch (1) hat eine Zusammenstellung der am Quarz beobachteten Fälle regelmäfsiger Verwachsung mit gekreuzten Hauptaxen gegeben und die krystallonomischen Beziehungen derselben erörtert.

Feuerstein.

K. Frisch (2) fand für den weifsen Ueberzug A und für die innere schwarze Masse (den Kern) B eines Feuersteins von der Insel Rügen die Zusammensetzung :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	NaO	Summe
A	97,91	0,75	0,53	0,66 *)	99,85
B	99,18	0,54		0,28	100,00

*) Mit einer Spur Kali.

Itacolumit (Articulit).

Ch. M. Wetherill (3) hat einige Versuche mit Itacolumit angestellt, um die Ursache der eigenthümlichen Beweglichkeit dieses Quarzgesteins zu ermitteln, von der man bis jetzt annahm, dafs sie auf einer Einlagerung von Talk oder Glimmer zwischen dem blätterigen Gefüge beruhe. Der Itacolumit findet sich im Ural, in Brasilien und in den Vereinigten Staaten (Georgia und Nord-Carolina); meist in Begleitung von Diamant. Das am Saraw Mount, Stokes C., Nord-Carolina vorkommende hellgelbe Mineral ergab bei der Analyse (spec. Gew. = 2,61, nach der Entfernung der Luft aus den Poren im Vacuum = 2,69) :

SiO_2	Fe_2O_3 *)	CaO	HO	Summe
95,89	2,78	0,84	0,17	99,68

*) Neben Spuren Kali, Natron, Magnesia und Manganoxydul.

Der nach einer Richtung leicht in Platten spaltbare, sehr poröse Itacolumit enthält spärliche aber gleichgrofse, die Spaltbarkeit bedingende Glimmerblättchen; der Hauptbestandtheil (Quarz) erscheint unter dem Mikroscop als feine, scharfkantige Körner, welche durch Schlämmen sich nicht vollständig von den Glimmerblättchen trennen lassen und die Härte des Achats besitzen. Die Biegsamkeit verdankt der Itacolumit unzähligen kleinen, gleichförmig in der Masse vertheilten Kugelcharnieren, deren Spiel unter dem

(1) Pogg. Ann. CXXX, 597. — (2) J. pr. Chem. CII, 128. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 61; J. pr. Chem. CIII, 377.

Mikroscop an Dünnschliffen wahrnehmbar ist. Man erkennt traubenartig zusammengehäufte, mit Höhlungen oder Vorsprüngen versehene und, wie es scheint, durch Kieselerdehydrat verkittete Sandkörner, die erst beim Umdrehen durch den knarrenden Ton zeigen, dafs sie in einander verschränkt sind.

Magneteisen.

In Magneteisen aus zersetztem Chrysotil von Pregratten in Tyrol fand Th. Petersen (1) nach Abzug von 0,28 pC. unlöslichem Rückstand :

Spec. Gew.	Fe_2O_3	FeO	NiO	X *)	Summe
5,167	68	29,32	1,76	—	100,00

*) Spuren von Manganoxyd, Chromoxyd und Titansäure.

Franklinit.

Rammelsberg (2) kommt durch eine erneute Analyse des Franklinits zu der von v. Kobell (3) aufgestellten Formel RO, R_2O_3 oder speciell $^2/_5$ MnO, $^3/_5$ ZnO, Fe_2O_3. Im Mittel wurde erhalten :

Fe_2O_3	Mn_2O_3	ZnO	Summe
66,05	12,23	21,88	100,16.

Melaconit, Tenorit.

Melaconit (4) hat nach N. St. Maskelyne (5) monoklinometrische Krystallform. An glänzenden, dunkelstahlgrauen Krystallen beobachtete Derselbe die Combination der Flächen . $\infty P \infty . 0P . P\infty . \pm P . 6P\infty . 6P6$; das Axenverhältnifs der Grundform a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,4902 : 1 : 1,3604 und den schiefen Axenwinkel = 80°28'. Die Krystalle sind gewöhnlich zu Zwillingen (mit $\infty P \infty$ als Zwillingsebene) verwachsen, besitzen Spaltbarkeit nach $+P$ und noch leichter nach 0 P, brechen aber sonst muschelig. Härte etwas über 4; spec. Gewicht = 5,82527. — Die blätterigen Krystalle des Tenorits spalten sich nach Maskelyne leicht unter einem Winkel von etwas über 72°. Gegen polarisirtes Licht ver-

(1) Jahrb. Min. 1867, 836. — (2) Pogg. Ann. CXXX, 146; Bull. soc. chim. [2] X, 247. — (3) Jahresber. f. 1866, 922. — (4) Jahresber. f. 1865, 877. — (5) Rep. 35. Br. Assoc., Notices and Abstracts 33; J. pr. Chem. CI, 503; Jahrb. Min. 1867, 716.

halten sie sich wie parallel der optischen Axe geschnittene Turmalinplatten.

Anatas.

Wöhler (1) beobachtete das Vorkommen von Anatas in einem oolithischen Eisenerz aus der Steinkohlenformation von Cleveland in England. Das grünlich-graue, aus kohlens. Eisenoxydul und Thon bestehende Erz hinterläfst bei der Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge einen feinen Sand, in welchem sich unter dem Mikroscop schwarze stark glänzende Krystalle von Anatas erkennen lassen.

Titaneisen.

D. Forbes (2) fand für Titaneisen, welches sich in den basaltischen Gesteinen des Süd-Staffordshire Kohlenreviers findet, A im Ganzen, B nach Abzug des Gehalts an Silicaten und entsprechend des Formel Fe_2O_3, TiO_2:

	Spec. Gew.	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	X*)	Summe
A	4,69	21,87	41,93	0,67	2,25	1,71	0,67	30,90	100,00
B	—	34,28	65,72	—	—	—	—	—	100,00

*) Unlösl. Silicate.

R. D. Silva (3) untersuchte schwarzen, kleinkörnigen Titaneisensand von der portugiesischen Insel Santiago (Cap Vert) und fand A. für den magnetischen, im wesentlichen aus Titaneisen bestehenden Theil, B. für den nicht magnetischen, Rutil, Smirgel und ein Kalk-Thonerdesilicat enthaltenden Theil (neben Spuren von Mangan):

	Spec. Gew.	TiO_2	SiO_2	FeO	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	MgO	X	Summe
A	4,762	21,46	—	18,84	54,07	—	2,20	2,13	1,20	99,90
B	3,434	19,22	31,20	—	18,84	10,50	4,45	0,50	15,12	99,83.

Die von E. Calberla (4) ausgeführte Analyse eines Titaneisenerzes (Trappeisenerzes) aus dem Nephelindolerit des Löbauer Berges ergab A. analytisches Resultat, B. Berechnung unter der Annahme, dafs das Mineral ein Gemenge von Trappeisenerz (oder titanhaltigem Magneteisenerz) mit Augit, Apatit und kohlens. Kalk sei:

(1) Aus den Göttinger gelehrt. Anz. 1867, 274 in Jahrb. Min. 1868, 202. — (2) In der S. 792 angeführten Abhandlung. — (3) Compt. rend. LXV, 207; Bull. soc. chim. [2] VIII, 418. — (4) Aus den Sitzungsber. der Isis in Dresden 1866, 136 in Jahrb. Min. 1867, 479.

	Ti_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	PO_5	SiO_2	X*)	Summe
A	11,79	33,78	20,22	16,57	2,24	11,31	4,22	100,13

	Trappeisenerz	Augit	Apatit	Kohlens. Kalk	Verlust	Summe
B	66,359	21,862	5,292	4,475	2,012	100,00

*) Fluor, Kohlensäure und Verlust.

Wasserhaltige Oxyde. Pyroaurit.

J. C. Igelström (1) nennt ein in serpentinhaltigem Kalkstein auf der Langbans-Eisengrube sich findendes Magnesia-Eisenoxydhydrat wegen seiner Eigenschaft, sich im Feuer goldähnlich zu färben, Pyroaurit. Das Mineral, dessen Kohlensäuregehalt als Beimischung zu betrachten ist, bildet weiſse, halb durchscheinende hexagonale Tafeln und enthält :

MgO	Fe_2O_3	HO	CO_2	Summe
34,04	23,92	34,56	7,24	99,76.

Turgit.

G. J. Brush (2) erkannte ein in den Eisengruben von Salisbury, Connecticut, in zolldicken Lagen auf Brauneisenerz vorkommendes faseriges Eisenoxydhydrat als identisch mit Hermann's Turgit oder Breithaupt's Hydrohämatit. Das nur schwierig von dem wasserfreien Hämatit zu unterscheidende Mineral hat die Härte 5,5, das spec. Gew. 4,14 und nach Ch. S. Rodman die der Formel $2 Fe_2O_3 + HO$ entsprechende Zusammensetzung :

Fe_2O_3*)	Mn_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	X**)	HO	Summe
91,36	0,61	0,75	0,23	1,83	5,20	99,98

*) Mit Spuren von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kobaltoxyd. — **) In Säuren Unlösliches.

Bauxit.

G. Schnitzer (3) analysirte sog. österreichischen Bauxit, der zur Gewinnung verschiedener Thonerdepräparate dient. I. Weiſser Bauxit (Wochninit) aus Feistritz in Krain (4); II. gelber und III. rothbrauner Bauxit von demselben Fundort; IV. hellbrauner und V. dunkelbrauner Bauxit von Pitten bei Wiener-Neustadt :

(1) Aus Oefvers. af Ak. Forh. (1866) XXII, 605 in Jahrb. Min. 1867, 607. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 219; Jahrb. Min. 1868, 352; J. pr. Chem. CIII, 383; Bull. soc. chim. [2] IX, 314; Chem. News. XVII, 55. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 329; Chem. Centr. 1868, 32. — (4) Vgl. die Analyse desselben Minerals von Lill im Jahresber. f. 1866, 923.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2 *)	HO	Summe
I.	64,6	2,0	7,5	24,7	98,8
II.	54,1	10,4	12,0	21,9	98,4
III.	44,4	30,3	15,0	9,7	99,4
IV.	53,0	24,2	7,5	13,1	97,8
V.	44,1	37,2	4,7	12,0	98,0

*) und Thon.

Partzit.

A. Arents (1) bezeichnet ein von A. F. W. Partz in den Blind Spring mountains, Mono County, Californien aufgefundenes Silbererz als Partzit. Es bildet amorphe glanzlose Massen von muscheligem bis ebenem Bruch, gelblichgrüner, schwärzlichgrüner oder schwarzer Farbe, der Härte 3 bis 4 und dem spec. Gew. 3,8. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(CuO, AgO, PbO, FeO)_3$, $SbO_5 + 3HO$:

SbO_5	CuO	AgO	PbO	FeO	HO	Summe
47,65	32,11	6,12	2,01	2,33	8,29	98,51.

Wasserfreie Silicate. Disthen.

Fr. v. Kobell (2) hat Beobachtungen über das Verhalten des Disthens im Stauroscop und die dabei wahrnehmbaren nicht drehbaren Kreuze mitgetheilt.

Hyalophan.

J. C. Igelström (3) untersuchte Hyalophan, welcher sich neben Manganepidot (S. 983) in den Jakobsberger Mangangruben in Wermland findet. Das in Blätterdurchgang, Härte u. s. w. einem gewöhnlichen rothen Feldspath gleichende Mineral von der Zusammensetzung A. bildet mehrere Linien breite Adern in einem grauweifsen kieseligen Muttergestein B, welches letztere aus derbem Hyalophan mit geringerem Barytgehalt besteht :

	SiO_2	Al_2O_3	BaO	CaO	MgO	X *)
A	51,14	22,86	9,56	4,28	3,10	9,06
B	50,90	21,09	3,50	13,30	—	11,21

*) Alkalien und Verlust.

(1) Sill. Am. J. [2] XLIII, 362; J. pr. Chem. CII, 378; Jahrb. Min. 1867, 476; Chem. Centr. 1867, 784; Bull. soc. chim. [2] X, 25; Inst. 1868, 152. — (2) Jahrb. Min. 1867, 606. — (3) In der S. 983 angeführten Abhandlung.

Wichtyn.

H. How (1) untersuchte ein dem Wichtyn nahestehendes Mineral von Cornwall in Neu-Schottland. Dasselbe war etwas glasglänzend, blauschwarz, von muscheligem Bruch und der Härte 7,5, dem spec. Gew. 2,823. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO *)	MnO	CaO	MgO	KO **)	Summe
55,12	15,17	16,62	0,19	5,12	3,33	3,03	98,58

*) Mit etwas Eisenoxyd. — **) Mit Spuren von Natron.

Manganepidot.

Manganepidot (Piemontit) aus den Mangangruben bei Jakobsberg, Kirchspiel Nordmark in Wermland, wurde von Igelström (2) analysirt. Das Mineral findet sich dort in kirschrothen bis blutrothen, deutlichen sechsseitigen Prismen des monoklinometrischen Systems und enthält im Mittel zweier Analysen, entsprechend der Formel $3(3 RO, 2 SiO_3) + 4 R_2O_3, 3 SiO_3$:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Summe
33,81	18,58	12,57	4,85	26,46	3,04	99,31.

Cataspilit.

Derselbe (3) bezeichnet ein in erbsengrofsen Drüsen in grauem Chlorit eingesprengtes Mineral aus Langbans Eisengruben in Wermland als Cataspilit. Es hat die Krystallform des Cordierits und scheint eine Verwandlung desselben zu sein. Es ist aschgrau, in dünnen Kanten durchscheinend, an der Luft nach und nach roth werdend; Härte 2,5. Die Analyse ergab die der Formel $3(3 RO, SiO_3) + 5(R_2O_3, SiO_3)$ entsprechende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3 *)	CaO	MgO	KO	NaO	X **)
40,05	28,95	7,43	8,20	6,90	5,25	3,22-1,0.

*) Mit etwas Eisenoxyd. — **) Glühverlust.

Malakolith.

K. Haushofer (4) untersuchte Malakolith, welcher sich bei Gefrees, Hof und anderen Orten des Fichtelgebirges in ziemlich umfangreichen Nestern den krystallini-

(1) Phil. Mag. [4] XXXIII, 336. — (2) Aus Oefversigt af Vetensk. Akad. Förhandl. 1867, Nr. 1, 11 in J. pr. Chem. CI, 432; Jahrb. Min. 1868, 203; Chem. Centr. 1868, 624; Bull. soc. chim [2] IX, 57. — (3) In der unter (2) angeführten Abhandlung. — (4) J. pr. Chem. CII, 35; Jahrb. Min. 1868, 355; Chem. Centr. 1868, 736.

schen Schiefern und Diabasen eingelagert findet. Das Mineral bildet unrein gelblichweifse bis grünlichgraue krystallinische Aggregate von der Härte 5,5 und dem spec. Gew. 3,285. Die Analyse entspricht der Pyroxenformel $3RO, 2SiO_3$, wenn man den Eisengehalt als Oxydul berechnet und die geringe Menge von Thonerde aus der Beimengung eines thonerdehaltigen Silicats ableitet.

SiO_3	MgO	CaO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Summe
54,00	15,31	25,46	0,27	4,20	0,62	99,86.

Granat.

L. R. v. Fellenberg (1) analysirte A kugeligen, hell apfelgrünen Granat von Zermatt; spec. Gew. 3,797; und B den als „Granatfilz" bezeichneten weifsen, asbestartigen, auf diesem Granat vorkommenden Ueberzug; spec. Gew. 3,002.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
A	35,80	0,85	29,50	1,04	32,10	0,90	0,52	100,71
B *)	35,79	0,39	18,11	1,29	7,44	27,66	9,32	100,00

*) Nach Abzug von 1 pC. Magneteisen.

Aus der Formel des Granats, $3CaO, SiO_3 + Fe_2O_3, SiO_3$ und der des Granatfilzes $5[3(CaO, MgO, FeO)SiO_3] + 2[(Al_2O_3, Fe_2O_3)SiO_3] + 9$ aq. ergiebt sich, dafs letzterer aus ersterem durch Aufnahme von Wasser und Magnesia und durch Verlust aus Eisenoxyd entstanden ist.

Staurolith.

Staurolith von Nordmark's Gruben in Wermland, in chocoladebraunen Krystallen von dem spec. Gew. 3,54 und der Härte 6,25, enthält nach C. W. Paykull (2), entsprechend der Formel $8R_2O_3, 9SiO_3$:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Glühverlust
36,05	35,18	13,73	11,51	2,51.

Kryophyllit, Lepidomelan.

Nach J. P. Cooke jun. (3) finden sich in dem Granit von Rockport, Massachusetts, gleichzeitig mit dem Dana-

(1) Jahresber. der 51. Vers. der schweiz. naturf. Ges. in Rheinfelden 1867, 39; Jahrb. Min. 1868, 745. — (2) In der S. 795 angeführten Abhandlung. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIII, 217; J. pr. Chem. CI, 468; Jahrb. Min. 1868, 201; Chem. Centr. 1867, 672; Bull. soc. chim. [2] IX, 215.

lit (1) zwei Glimmerarten und ein zirkonartiges Mineral. Kryophyllit, Lepidomelan. Von den Glimmern ist der eine eine neue Species, die wegen ihrer Schmelzbarkeit und blätterigen Structur Kryophyllit genannt wird, die andere ist Lepidomelan. Der Kryophyllit krystallisirt in sechsseitigen, oft zwei Zoll langen Prismen, welche vollkommene basische Spaltbarkeit und zwei optische Axen besitzen, deren Winkel zwischen 55 und 60° variirt. Die Gleichförmigkeit der beiden Ringsysteme in Gestalt und Farbe zeigt, dafs die Krystalle dem rhombischen System angehören. Die Farbe des Minerals ist in der Richtung der Hauptaxe dunkel smaragdgrün und so tief, dafs nur ganz dünne Blätter durchsichtig sind, in der Richtung der Nebenaxen ist sie bräunlichroth. Strich hellgrau ins Grünliche; Glanz harzartig auf den Spaltungsflächen, Härte 2 bis 2,5; spec. Gew. 2,909. Die Analyse ergab neben Spuren von Natron und Rubidiumoxyd im Mittel, entsprechend der allgemeinen Formel RO, SiO_2 oder $\frac{1}{2}(3RO) + \frac{1}{2}R_2O_3 + 3SiO_2$:

SiO_2	$SiFl_2$	Al_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	KO	LiO	Summe
51,49	3,42	16,77	0,34	1,97	7,98	0,76	13,15	4,06	99,94.

Der neben dem Kryophyllit vorkommende Lepidomelan krystallisirt ebenfalls in sechsseitigen Prismen, an welchen sich aber die Lage der optischen Axen wegen der Undurchsichtigkeit nicht erkennen läfst. Die Spaltbarkeit ist weniger ausgesprochen als bei anderen Glimmerarten und die Blätter sind kaum elastisch; die Farbe ist schwarz, der Strich dunkelgrün, die Härte etwa 3, das spec. Gew. 3,169. Die Analyse ergab (neben Spuren von Natron und Rubidiumoxyd) im Mittel, entsprechend der Formel 2RO, SiO_2 :

SiO_2	$SiFl_2$	Al_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	KO	LiO	HO	Summe
39,55	0,62	16,73	0,60	12,07	17,48	0,62	10,66	0,59	1,50	100,42.

Das eben erwähnte zirkonartige Mineral ist nach Cyrtolit (Malakon). Cooke wahrscheinlich identisch mit Malakon, nach einer

(1) Jahresber. f. 1866, 930.

genaueren Untersuchung von W. J. Knowlton (1) ist dasselbe aber eine neue, wegen der Krümmung der Endflächen Cyrtolit genannte Species. Die Form der braunrothen Krystalle gleicht der des Zirkons von Expailly; das spec. Gew. fand Cooke = 3,985 bis 4,04, geglüht 4,095; Knowlton = 3,850 bis 3,970; Härte vor dem Glühen 5 bis 5,5, nach dem Glühen 7 bis 7,5. Die Zusammensetzung ist A nach der unvollkommenen Analyse von Cooke, B, C, D und E nach vier Bestimmungen Knowlton's (neben Spuren von Kupfer, Mangan, Magnesia und Fluor) :

	A	B	C	D	E
Kieselerde	27,90	26,29	26,37 *)	26,48 *)	26,18
Zirkonerde	66,93	61,33	61,00	60,00	64,60 **)
Cermetalle	—	2,24	1,80	2,19	1,40
Eisenoxyd	2,57	—	—	—	—
Eisenoxydul	—	3,65	3,63	3,60	—
Uranoxyd	—	—	1,94	2,83	1,40
Zinn	—	0,35	0,70	0,35	0,41
Wasser	2,19	4,58	4,55	4,55	4,58
	99,59	98,44	100,00	100,00	98,97.

*) Durch Differenz. — **) Zirkonerde und Eisenoxydul.

Gadolinit. Nach Messungen, die P. Waage (2) mit grofsen und gut ausgebildeten Krystallen von Gadolinit (aus einem Gange in der Nähe von Hiterö) ausgeführt hat, gehört dieses Mineral dem monoklinometrischen System an. Die gewöhnliche Combination ist das Prisma ∞P mit der Pyramidenfläche; aufser diesen treten noch auf $\infty P 2 . \infty P \infty . \pm P 2 . \pm {}^1/_2 P \infty . P \infty . {}^1/_3 P \infty . 0 P$. Das Axenverhältnifs ist a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,6249 : 1 : 1,31713; die Neigung von $0 P : \infty P = 90^0 29'$; $0 P : P \infty = 127^0 12'$; $- P : - P = 121^0 11'$; $- P : + P = 136^0 3'$; $+ P : \infty P = 157^0 48'$; $P \infty : P \infty = 105^0 40'$. Mit dem Epidot stimmt der Gadolinit in seinen Winkelverhältnissen nahe überein.

(1) Sill. Am. J. [2] XLIV, 224; Jahrb. Min. 1868, 201; J. pr. Chem. CIII, 445. — (2) Jahrb. Min. 1867, 696.

Helvetan. R. Th. Simler (1) bezeichnet ein in den Schweizer Alpen sehr verbreitetes feldspathartiges Mineral als Helvetan. Dasselbe bildet theils selbstständige, sehr dünnschieferige Gesteine, sog. Phyllite, theils mit Quarz und Oligoklas gemengte Gesteine von gneufsartigem Habitus. Hauptfundort ist die Tödikette und ihr Ausläufer in den Freiberg des Kantons Glarus; die rothen Abänderungen sind Bestandtheile der in Graubündten und Glarus so häufigen Verrucanoschiefer. Es findet sich in länglichen Hexagonen in einem weifsen Glimmerschiefer, sowie in den gneufsartigen Schiefern der Tödikette; feinblättrig, schuppig; Spaltbarkeit fast wie beim Glimmer; Härte 2,5 bis 3; spec. Gew. 2,77 bis 3,03; graugrün ins Grüne, grau ins Weifse, bräunlich bis kupferroth; Strich graulichweifs, bei der rothen Varietät röthlich; halbdurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; schwacher Perlmutter- bis Fettglanz; dünne Schliffe zeigen im polarisirten Licht Farbenerscheinungen wie Gyps. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	HO	Summe
67,07	13,05	2,38	2,18	7,37	1,69	4,43	1,85	100,02.

Richterit. Richterit (Manganhornblende) von Pajsberg's Eisen- und Mangangruben in Wermland unterscheidet sich nach J. C. Igelström (2) von der von Michaelson (3) analysirten alkalireichen Hornblende von Långbanshytta nur durch einen gröfseren Mangangehalt. Die Analyse ergab, nach Abzug von etwas kohlens. Kalk und Magneteisen :

SiO_2	MnO	MgO	CaO	KO + NaO	Summe
52,23	11,37	21,03	5,20	8,22	98,05.

Adular. N. v. Kokscharow (4) hat aus zahlreichen Winkelmessungen an Adularkrystallen vom Zillerthal und von Graubündten das Axenverhältnifs der Grundform a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,18750 : 1,80058 : 1 und den

(1) Jahrb. Min. 1868, 348. — (2) In der S. 983 angeführten Abhandlung; auch Jahrb. Min. 1867, 478. — (3) Jahresber. f. 1864, 836. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. XI, 451.

schiefen Axenwinkel = 63°56'46" abgeleitet. An dem Adular des Zillerthals wurden zwei neue positive Hemipyramiden, wahrscheinlich $^{11}/_{10}$ P $^{99}/_5$ und $^{10}/_9$ P 20, und ein positives Hemidoma, $^{10}/_9$ P ∞, beobachtet. Es ergeben sich keine Anhaltspunkte dafür, dass der Adular (wie vermuthet worden ist) dem triklinometrischen System angehöre (die Spaltbarkeit konnte nicht beobachtet werden).

Feldspath.

Rammelsberg (1) giebt die nachstehende Zusammensetzung der Karlsbader Feldspath-Zwillinge, A von dem spec. Gew. 2,573, nach Seiner eigenen Analyse; B von dem spec. Gew. 2,55, nach der Analyse von C. Bulk :

	SiO_2	Al_2O_3	KO	NaO	BaO	MgO	CaO	Fe_2O_3	Summe
A	63,02	18,28	15,67	2,41	0,48	0,14	—	—	100,00
B	65,23	18,26	14,66	1,45	—	—	Spur	0,27	99,87.

L. R. v. Fellenberg (2) untersuchte ein feldspathartiges Mineral von unsicherem Fundort aus dem Berner Oberland. Dasselbe ist helllauchgrün oder meergrün, stark durchscheinend, von splitterigem bis schieferigem Bruch, der Härte 3,7 bis 3,8 und dem spec. Gew. 2,85. Das Mittel von vier Analysen ergiebt die nachstehende, zu der Formel $4(Al_2O_3, SiO_3) + 3RO, 2SiO_3$ (worin 3 HO = RO) führende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	BaO	MgO	FeO	MnO	HO*)	Summe
46,81	35,15	9,68	0,49	0,99	0,79	0,65	1,43	0,75	5,25	101,99.

*) als Glühverlust.

J. D. Dana (3) kommt bei Betrachtungen über die Zusammensetzung und die Beziehungen der Mineralien der Feldspathgruppe zu dem Resultat, dafs sowohl in der Klasse der Unisilicate als in der der Bisilicate (vgl. S. 769) die Menge der Kieselsäure ohne Aenderung des typischen Characters steigen kann (weil der Ueberschufs der Kieselsäure entweder nur accessorisch vorhanden sei, oder als Basis fungire) und dafs mit der Zunahme der Kieselsäure

(1) Aus Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. XVIII, 393 in Jahrb. Min. 1867, 716. — (2) J. pr. Chem. CI, 32; Chem. Centr. 1867, 708; Jahrb. Min. 1867, 863. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIV, 398.

Zunahme der Alkalien (besonders des Kali's) im Zusammenhang steht. — Derselbe hat ferner (1) Seine Ansicht, dafs die klinometrischen Formen der Feldspathe als verzerrte reguläre, durch Würfel-, Octaëder-, Trapezoëder- und andere Flächen modificirte Dodekaëder (*clinohedrised dodecahedrons*) aufzufassen und die klinometrischen Glieder der Feldspathgruppe demnach als isomorph mit den regulär krystallisirten (Leucit) zu betrachten sind, durch die Discussion der Flächen des Orthoklases begründet.

Glimmer.

Rammelsberg (2) fand A für den Glimmer von Utö (spec. Gew. 2,836), B für den Glimmer von Easton (spec. Gew. 2,90) die nachstehende Zusammensetzung :

	SiO_2	Al_2O_3	KO	NaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	MnO	Fl	HO	Summe
A	45,75	35,48	10,36	1,58	0,42	1,86	—	0,52	1,32	2,50	99,79
B	45,74	35,10	9,63	Spur	0,80	4,00	1,53	—	1,05	3,36	102,21.

Sog. Taltalit.

Pisani (3) fand, wie früher schon Ulex (4), dafs der Taltalit Domeyko's (5) ein Gemenge von Turmalin und Kupferoxyd ist.

Wasserhaltige Silicate. Colloïdsilicate.

P. T. Cleve und A. E. Nordenskjöld (6) bezeichnen eine Anzahl von wasserhaltigen hygroscopischen Silicaten, deren typischer Repräsentant der Hisingerit ist, als eisenhaltige Colloïdsilicate und berechnen für dieselben auf Grund der unten mitgetheilten Analysen die nachstehenden Formeln :

Hisingerit : $(2RO, Fe_2O_3)_2SiO_2 + 4HO$.
Skotiolit : $(2RO, Fe_2O_3)_3SiO_2 + 3HO$.
Traulit : $3Fe_2O_3, 5SiO_2 + 10HO$.
Neotokit und Stratopeït : $(MnO, FeO, MgO, PbO)_6, 5SiO_2 + 7HO + xO$.
Wittingit : $4MnO, 5SiO_2 + 9HO + xO$.
Gillingit : $(2RO, R_2O_3)_4, 5SiO_2 + 9HO$.

Die Analysen ergaben : I a u. b für Hisingerit von

(1) Sill. Am. J. [2] XLIV, 406. — (2) Aus der Zeitschr. der deutsch. geol. Ges. XVIII, 809 in Jahrb. Min. 1867, 859; Arch. Pharm. [2] CXXXII, 82. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIII, 407. — (4) Jahresber. f. 1865, 888. (5) Jahresber. f. 1863, 815. — (6) Aus Oefvers. af akad. Förhandl. (1866) XXIII, 169 in J. pr. Chem. C, 119; Bull. soc. chim. [2] VIII, 48.

Riddarhytta; II a u. b von Solbergsgrube in Norike; III von Jordåsen; IV von Långban; V von Waldemarsvik; VI von Orijermi; VII von Degerö; VIII von Tunaberg; IX Skotiolit von Långban; X schwarzer Mangankiesel von Pajsberg; XI Stratopeït von Pajsberg; XII Neotokit von Erik Erzgrube in Gestrikland; XIII Neotokit von Erik Mattsgrube in Gestrikland; XIV Wittingit von Bredvik in Westgothland; XV Gillingit, a von Tamm, b von Högland :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	Mn_2O_3	CaO	MgO	HO[1])	HO[2])	X[3])	PbO
I. a	35,02	1,20	39,46	2,20	—	—	Spur	0,80	10,50	11,20	0,95	—
I. b	35,08	1,38	40,29	2,23	—	—	0,36	0,35	20,78 (HO[1] + HO[2])		—	—
II. a	35,83	—	32,14	7,08	—	—	—	3,60	10,38	11,66	—	—
II. b	37,55	1,17	30,57	7,00	—	—	1,41	2,91	7,21	13,11	—	—
III.	34,90	—	36,00	9,20	—	—	—	2,67	9,13	9,33	—	—
IV.	35,71	—	27,70	7,52	3,02	—	1,48	1,68	10,64	12,19	—	—
V.	33,66	—	39,90	2,30	—	—	—	2,95	11,72	9,37	—	—
VI.	36,92	—	31,87	8,92	—	—	—	2,06	7,59	13,56	—	—
VII.	34,45	0,75	38,63	1,08	—	—	2,70	2,33	7,94	11,60	1,40	—
VIII.	37,14	1,39	30,24	3,02	0,17	—	—	6,00	10,95	10,61	—	—
IX.	36,73	—	34,97	3,09	Spur	—	—	8,75	9,20	6,30	—	—
X.	35,83	—	8,20	—	29,37	—	—	8,66	10,03	6,08	—	2,13
XI.	35,05	—	1,36	—	38,49	—	0,47	5,27	9,81	6,91	—	3,31
XII.	35,79	—	10,90	13,93	20,51	—	0,52	2,44	8,48	7,29	—	—
XIII.	34,38	1,57	18,58	2,88	22,67	—	—	2,50	9,30	8,07	—	—
XIV.	39,72	—	2,06	—	34,76 (MnO + Mn_2O_3)		0,69	1,21	21,98 (HO[1] + HO[2])		—	—
XV. a	29,85	2,96	34,23	11,66	1,17	—	0,50	3,12	10,01	5,51	—	—
XV. b	27,88	—	31,62	18,29	—	—	—	6,95	9,99	3,93	—	—

1) über 100°. — 2) unter 100° entweichend. — 3) Unzersetztes.

Talk.

C. W. Paykull (1) fand für ein talkähnliches Mineral von Långbans Eisengrube die Zusammensetzung :

SiO_2	MgO *)	FeO	MnO	HO	Summe
58,95	29,85	1,89	3,56	5,75	100,00.

*) Aus dem Verlust berechnet.

Das mit Magneteisen verwachsen vorkommende Mineral ist von faseriger Textur, brauner Farbe und der Härte des Kalkspaths.

(1) Jahrb. Min. 1867, 838.

Steinmark.

H. Naschold (1) analysirte weifs und roth geflecktes Steinmark aus dem Porphyr des Rochlitzer Berges, welches von dem als Carnat unterschiedenen von demselben Fundort verschieden zu sein scheint. Die nachstehende Zusammensetzung deutet auf ein Gemenge von vorherrschendem Kaolin mit unzersetzten Doppelsilicaten und etwas Eisenoxydhydrat :

SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	KO + NaO	HO	Summe
45,09	38,13	0,19	1,79	0,21	14,26	99,67.

Nakrit.

Nakrit aus den Kellogg mines bei Little Rock in Arkansas enthält nach der Analyse von J. L. Smith (2) :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	KO + NaO	HO	Summe
65,02	26,11	2,20	Spur	1,18	4,98	99,49.

Kaolinit.

S. W. Johnson und J. M. Blake (3) schlagen für die bis jetzt als Pholerit, Nakrit, Steinmark und Kaolin bezeichneten verwandten Mineralien den Namen Kaolinit vor und beschreiben ein Vorkommen desselben bei Summit Hill, Pennsylvanien in kleinen schuppigen Krystallen, im Wesentlichen von derselben Form, wie sie von A. Knop (4) an dem Kaolin aus dem Felsittuff von Zeisigwalde bei Chemnitz beobachtet wurde. Die Analyse des Kaolinits von Summit Hill gab :

SiO_2	Al_2O_3 *)	HO	Summe
45,93	39,81	14,02	99,76.

*) Mit Spuren von Eisenoxyd.

Gmelinit (Ledererit).

Nach O. C. Marsh (5) ist der von Jackson (6) unter dem Namen Ledererit beschriebene Zeolith vom Cap Blomidon in Neu-Schottland identisch mit Gmelinit, wie diefs bei der Aehnlichkeit der Krystallform schon von mehreren Mineralogen vermuthet wurde. Das farblose, weifse, gelblich- bis röthlichweifse, durch Salz- oder Schwefelsäure nicht zersetzbare Mineral hat die Härte 4,5, das

(1) Aus den Sitzungsber. der Isis in Dresden 1866, 138 in Jahrb. Min. 1867, 479. — (2) In der S. 795 angeführten Abhandlung. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIII, 351, 405. — (4) Jahresber. f. 1859, 789. — (5) Sill. Am. J. [4] XLIV, 362; Jahrb. Min. 1868, 350. — (6) Berzelius' Jahresber. XIV, 175.

spec. Gew. 2,099 bis 2,108 und läfst unter dem Mikroscop eine Menge kleiner Quarzkrystalle als Beimengung erkennen. Die Analyse ergab A unmittelbares Resultat, B nach Abrechnung von 12,37 pC. beigemengten Quarzes und dann der Formel ($^1/_3$ NaO, $^2/_3$ CaO)SiO_3 + Al_2O_3, 3 SiO_3 + 6 HO entsprechend :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	PO_5	HO	Summe
A	53,71	17,63	6,52	0,80	3,10	Spur	17,98	99,74
B	47,19	20,13	7,44	0,91	3,54	—	20,53	99,74.

Tabergit. C. W. C. Fuchs (1) fand bei einer erneuten Analyse des schon von Svanberg (2) untersuchten Tabergits von Taberg in Wermeland die nachstehende, der Formel 3 [7 (2 MgO, SiO_3) + 2 (Al_2O_3, SiO_3) + 10 HO] + K(Na)Fl entsprechende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K	Na	HO	Fl	Summe
32,95	13,08	13,72	0,07	26,83	0,95	0,33	1,25	11,34	0,97	100,49.

Das zwischen Chlorit und Magnesiaglimmer stehende Mineral ist breitblätterig, vollkommen spaltbar, mit Perlmutterglanz bis Fettglanz auf den Spaltungsflächen. Die Farbe ist vorherrschend blaugrün, mit silberweifsen bis schwärzlichgrünen Stellen. Härte 2 bis 2,5, spec. Gew. 2,813, Strich grünlichweifs.

Pennin. L. R. v. Fellenberg (3) fand bei der Analyse des Pennins A vom Rimfischgrat, B von Zermatt die nachstehende procentische Zusammensetzung, aus welcher Er für A die Formel 5 (2 MgO, SiO_3) + (3 MgO, 2 Al_2O_3) + 10 HO, für B die Formel 3 (2 MgO, SiO_3) + (2 MgO, Al_2O_3) + 6 HO berechnet (4) :

	SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
A	33,12	13,25	0,60	1,52	4,69	34,04	12,87	100,09
B	33,97	11,66	—	2,49	1,81	37,60	13,57	101,10.

(1) Jahrb. Min. 1867, 822. — (2) Berzelius' Jahresber. XX, 234. — (3) Jahresber. der 51. Vers. der schweizerischen naturf. Gesellsch. in Rheinfelden 1867, 52 f.; Jahrb. Min. 1868, 746. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 933.

Chlorit. Kämmererit. Klinochlor.

Dunkelgrüner Chlorit aus der Massaschlucht im Wallis von dem spec. Gew. 2,946 hat nach Demselben (1) im Mittel zweier Analysen die dem Chlorit vom St. Gotthard nahestehende Zusammensetzung :

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
24,85	0,45	20,70	1,00	25,00	15,31	0,60	12,05	99,96.

J. P. Cooke (2) hat an gut ausgebildeten Krystallen von Kämmererit (violetter Chromchlorit) einige Winkelmessungen ausgeführt. Die optisch-einaxigen Krystalle besitzen schwache, deutlich positive Doppelbrechung und sind dichroïtisch; in der Richtung der optischen Axe lassen sie das Licht mit violetter Farbe durch, in allen zu dieser senkrechten Richtungen erscheint der ordentliche Strahl violett, der aufserordentliche hyacinthroth. Ein die Kämmereritkrystalle begleitender blafs apfelgrüner Chlorit stimmt mit diesem in der Krystallform und in dem optischen Verhalten überein. Cooke macht ferner Mittheilung über Klinochlor von Texas, von Chester County (Pennsylvanien) und von Chester (Massachusetts). In den Krystallen von Texas fällt die Ebene der optischen Axen mit der Symmetrieebene zusammen, in denen der beiden anderen Fundorte ist sie senkrecht zu derselben.

Kenngott (3) kommt durch eine erneute (4) Berechnung der vorhandenen Analysen für den Pyrophyllit zu der Formel Al_2O_3, $3\,SiO_2 + SiO_2$, HO und für den Pennin, Chlorit und Klinochlor zu dem allgemeinen Ausdruck RO, $2\,HO + 2\,(RO, SiO_2)$, unter der Annahme, dafs RO, SiO_2 durch Al_2O_3 (analog wie Fe_2O_3 durch FeO, TiO_2) vertretbar sei.

Corundophilit.

Corundophilit (5) (von Chester) ist nach Descloi-

(1) Jahresber. der 51. Vers. der schweiz. naturf. Ges. in Rheinfelden 1867, 47; Jahrb. Min. 1868, 746. — (2) Sill. Am. J. [2] XLIV, 201. — (3) J. pr. Chem. CI, 17; Chem. Centr. 1867, 836. — (4) Jahresber. f. 1862, 750. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIV, 283. Descloizeaux

zeaux's Untersuchung ein in verwachsenen Krystallen ausgebildeter Klinochlor.

Prehnit.

H. Laspeyres (1) untersuchte grünlichweifsen, concentrisch strahligen oder faserigen Prehnit, der sich mit Kalkspath und Analcim in dicken Krusten im Gabbro vom Norheimer Eisenbahntunnel an der Nahe oberhalb Münster am Stein findet. Die Analyse ergab die nachstehende, zu den Formeln 2(CaO, SiO_2) + Al_2O_3, SiO_2 + HO oder (als Orthosilicat der Trisiliciumsäure) $Ca_2H_2AlSi_3O_{12}$ führende Zusammensetzung :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	LiO	HO	Summe
44,475	24,217	0,876	26,399	0,070	0,080	0,085	Spur	4,574	100,776.

Prehnit aus hornblendeführendem Granit von Bergsbrunna bei Upsala in Schweden enthielt nach C. W. Paykull (2) :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
44,11	22,99	3,22	25,83	4,26	100,41.

Nigrescit.

F. Hornstein (3) bezeichnet ein in den Umgebungen von Steinheim bei Hanau und bei Eschersheim unfern Frankfurt in den dunkeln Abänderungen der Anamesite vorkommendes und deren Farbe bedingendes wasserhaltiges Silicat als Nigrescit. Das Mineral ist amorph, von unebenem bis splitterigem Bruch, der Härte 2 und dem spec. Gew. 2,845. Frisch ist es schön apfelgrün, an der Luft wird es aber bald grau bis schwarz, undurchsichtig, im Bruche muschelig bis feinerdig und nach dem Trocknen leicht wie Wad. Die Analyse gab :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	HO	Summe
52,29	5,14	2,59	18,11	15,71	0,23	6,29	100,36.

berichtet hier noch über das von Ihm untersuchte Verhalten einiger Glimmerarten (Margarit und Oellacherit) im polarisirten Licht. In Folge von Verwachsungen und unregelmäfsiger Ausbildung waren die Erscheinungen sehr schwankend. — (1) J. pr. Chem. CII, 357; Jahrb. Min. 1868, 355; Bull. soc. chim. [2] X, 26. — (2) In der S. 975 angeführten Abhandlung. — (3) Aus Zeitschr. der deutsch. geol. Gesellsch. 1867, 342 in Jahrb. Min. 1868, 202.

Natrolith.

A. Kenngott (1) beobachtete, dafs der Natrolith sowohl für sich als feines Pulver, wie nach dem Erhitzen bis zum Trübewerden alkalisch reagirt, und betrachtet dieses Verhalten als einen Beweis für die Formel $NaO, 2HO + Al_2O_3, 3SiO_2$.

Hydrotephroït.

L. J. Igelström (2) fand für derben, hellrothen, an den Kanten durchscheinenden Hydrotephroït von Pajsberg :

SiO_2	MgO	MnO	Mn_2O_3	HO	Summe
28,46	11,89	53,44	0,49	5,85	100,13.

Ekmanit.

Derselbe (3) untersuchte verschiedene Abänderungen eines von Ihm Ekmanit genannten Eisenoxydulsilicats, welches sich auf der Eisensteingrube Brunsjö, Kirchspiel Grythyttan in Schweden in bedeutender Menge mit den dem Thonschiefer eingelagerten Magneteisenerzmassen findet. Das Mineral durchdringt das Erz in Adern und Bändern von dichter oder kleinblätteriger Structur und zeigt im frischen Zustande graue und grüne, nach dem Verwittern schwarze Farbe. Die der Formel $2(2RO, SiO_2) + 3HO$ entsprechende Analyse ergab A für eine blätterige, grasgrüne; B für eine graulichweifse, strahlige; C für eine blätterige, lauchgrüne; D für eine kleinblätterige, in ansehnlicher Menge vorkommende Varietät :

	SiO_2	FeO	MnO	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	Summe
A	34,30	35,78	11,45	2,99	—	Spur	4,97	10,51	100,00
B	36,42	24,27	21,56	Spur	Spur	1,07	4,79	9,91	98,02
C	40,30	25,51	7,13	7,64	—	5,08	3,69	10,74	100,00
D	36,82	31,09	9,29	7,53	Spur	3,63	—	11,64	100,00.

Glaukonit.

Glaukonit des Glaukonitmergels aus dem Cenomanien von le Hâvre enthält nach K. Haushofer (4) :

(1) Jahrb. Min. 1867, 77. — (2) Aus Oefvers. af Ak. Förh. (1866) XXII, 605 in Jahrb. Min. 1867, 607; J. pr. Chem. C, 183; Bull. soc. chim. [2] VIII, 40. — (3) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeit. XXVI, 21 in Jahrb. Min. 1867, 361; J. pr. Chem. C, 183; Bull. soc. chim. [2] VIII, 40. — (4) J. pr. Chem. CII, 38; Jahrb. Min. 1868, 360; Chem. Centr. 1868, 736.

SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	KO	HO	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Summe
50,62	21,03	3,80	6,02	7,14	9,14	0,54	0,57	99,86.

Das ganze Gestein enthält 48 bis 49 pC. kohlens. Kalk mit Spuren von kohlens. Magnesia und -Eisenoxydul, 3 bis 4 pC. Quarz und Thon und 47 pC. Glaukonit von obiger Zusammensetzung.

Pikrolith. L. R. v. Fellenberg (1) analysirte Pikrolith von Zermatt mit nachstehendem, der Formel $2(2MgO, SiO_3) + (3MgO, SiO_3) + 5$ aq. entsprechendem Resultat; A apfelgrüne, wachsartig glänzende; B gelblich-weiſse, glanzlose und kaum durchscheinende Varietät :

	Spec. Gew.	SiO_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	MnO	HO	Summe
A	2,578	42,15	2,17	0,39	42,30	—	13,45	100,46
B	2,539	41,57	1,58	0,30	43,57	0,41	13,75	101,18.

Serpentin. Faseriger schwarzgrüner Serpentin vom Riffel in Wallis hat nach Demselben (2) die Härte 3,5, das spec. Gew. 2,663 und die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
41,75	1,30	4,11	5,22	35,62	12,75	100,75.

Serpentin aus dem Malenkerthal in Graubündten, von der Härte 4 bis 5 und dem spec. Gew. 2,99, enthält nach Demselben (3) im Mittel zweier Analysen :

SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	Cr_2O_3	NiO	HO	Summe
41,72	42,15	7,96	3,19	0,48	0,25	5,55	101,30.

Granatin und Achtaragdit. R. Hermann (4) bezeichnet ein in Ostsibirien, in der Nähe der Mündung des Baches Achtaragda in den Wilui sich findendes, bisher für Serpentin gehaltenes Gestein als Granatin. Es ist derb, undurchsichtig, aschgrau von tuffartigem Ansehen, unebenem mattem Bruch, der Härte 3 und dem spec. Gew. 2,66. Aus der Analyse A

(1) Jahresber. der 51. Vers. der schweiz. naturf. Ges. in Rheinfelden 1867, 58; Jahrb. Min. 1868, 747. — (2) Ebendaselbst 1867, 45; Jahrb. Min. 1868, 746. — (3) J. pr. Chem. CI, 38; Jahrb. Min. 1867, 197; Chem. Centr. 1867, 709. — (4) Bull. de la société impér. des naturalistes de Moscou, 1867, 478.

berechnet Hermann, dafs der Granatin eine homogene Verbindung von 57,43 pC. Granat und 42,57 pC. Serpentin sei:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	HO	Summe
A	41,09	9,75	8,83	0,06	16,10	17,92	Spur	6,25	100,00.

Für den schon von Breithaupt (1) unter dem Namen Achtarandit beschriebenen, in Triakistetraëdern von der Form $\frac{2O2}{2}$ krystallisirenden Achtaragdit von Wilui fand Hermann die Härte 2,5, das spec. Gew. 2,32 und die einer Verbindung von 70,23 pC. Granat und 28,71 pC. Magnesiahydrat (MgO, HO) entsprechende Zusammensetzung B:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	CO_2	MnO	HO	Summe
B	28,27	18,06	14,07	0,42	14,41	20,07	1,00	Spur	8,64	99,94.

Rewdanskit.

Hermann (2) untersuchte ferner ein auf dem Gebiete der Hütte von Rewdansk am Ural vorkommendes und als Rewdanskit bezeichnetes Nickelerz. Das Mineral bildet undeutlich geschichtete Stücke, die leicht zu einem erdigen Pulver zerfallen. Spec. Gew. 2,77. Die der Formel $3RO, 2SiO_2 + 2HO$ entsprechende Analyse ergab, neben Spuren von Manganoxydul und Wismuthoxyd:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	NiO	MgO	HO	X *)	Summe
32,10	3,25	12,15	18,33	11,50	9,50	13,00	99,83.

*) Sand.

Titanate und Niobate. Ilmenorutil.

Derselbe (3) hat den Ilmenorutil (4) von Neuem der Analyse unterworfen und berechnet für denselben aus den nachstehenden Zahlen die Formel $2FeO, 3(Ta_2O_3, Il_2O_3) + nTiO_2$. Die Analyse gab:

TiO_2	Il_2O_3, Ta_2O_3	SnO_2	SiO_2	Fe_2O_3, FeO	MnO	X *)	Summe
66,90	19,64	0,89	1,37	10,18	0,77	0,30	100,05.

*) Glühverlust.

(1) Jahresber. f. 1858, 856. — (2) J. pr. Chem. CII, 405; Chem. Centr. 1868, 1039; Bull. soc. chim. [2] X, 24. — (3) J. pr. Chem. C, 100; Bull. soc. chim. [2] VIII, 42. — (4) Jahresber. f. 1857, 661.

Aeschynit.

C. Marignac (1) analysirte Aeschynit (2) (spec. Gew. 5,23) mit folgendem Resultat:

Metallsäuren	SnO_2	ThO	CeO	LaO, DiO	YO	FeO	CaO	X*)	Summe
51,45	0,18	15,75	18,49	5,60	1,12	3,17	2,75	1,07	99,58.

*) Glühverlust.

Die Metallsäuren scheinen ausschliefslich aus Niobsäure und Titansäure zu bestehen und im Verhältnifs $2 Nb_2O_5$: $5 TiO_2$ vorhanden zu sein. Der Aeschynit hat demnach wie der Euxenit (3) die allgemeine Formel $5(RO, TiO_2) + 2(2RO, Nb_2O_5)$ und unterscheidet sich von jenem nur durch die Natur der Basen RO.

Columbit.

Nach Phipson (4) findet sich in dem Wolfram aus der Auvergne etwas Columbit (niobs. Mangan- und Eisenoxydul), welcher beim wiederholten Behandeln des feingepulverten Wolframs mit Königswasser und Ammoniak nebst einigen Quarzkörnern im Rückstand bleibt (5).

Molybdate. Wulfenit (Gelbbleierz).

V. von Zepharovich (6) hat Wulfenitkrystalle von Pribram beschrieben. Er beobachtete an denselben die bis jetzt nicht bekannten Prismen $\infty P\,^4/_3$ und $\infty P\,^6/_5$. — Heddle (7) machte Mitteilung über das Vorkommen von Wulfenit bei Lackentyre in Kirkcudbrightshire.

Phosphate, Arseniate und Antimoniate. Amphitalit.

L. J. Igelström (8) bezeichnet ein Thonerdephosphat von Horrsjöberg im Kirchspiel Ny, District Elfdal in Wermland als Amphitalit. Es findet sich, begleitet von Lazulith, Rutil, Kyanit u. s. w., in milchweifsen Drusen, Adern und Streifen von unebenem Bruch ohne Blätterdurchgänge. Die Analyse ergab die der Formel $2(CaO, MgO)PO_5 + 7 Al_2O_3, 2 PO_5 + 10 HO$ entsprechende Zusammensetzung:

(1) N. Arch. ph. nat. XXIX, 282; Bull. soc. chim. [2] VIII, 178. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 748; f. 1865, 897; f. 1866, 945. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 853; f. 1855, 961; f. 1865, 897; f. 1866, 946. — (4) Compt. rend. LXV, 419; J. pr. Chem. CIII, 448; Chem. Centr. 1868, 896; Bull. soc. chim. [2] VIII, 383; Chem. News XVI, 160. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1865, 899. — (6) Aus Wien. acad. Ber. LIV (1. Abth.), Juli in Jahrb. Min. 1867, 192. — (7) Phil. Mag. [4] XXXI, 253. — (8) Aus Oefvers. af Akad. Förh. (1866) XXIII, 93 in J. pr. Chem. C, 126.

PO_5	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	(FeO, MnO)
30,06	48,50	5,76	1,55	12,47	Spur.

Dufrenit, Beraunit und Kakoxen.

E. Boricky (1) machte Mittheilung über die paragenetischen Verhältnisse des Dufrenits, Beraunits und Kakoxens aus der Grube Hrbek bei St. Benigna in Böhmen. Die aus dieser Grube stammenden Stufen enthalten entweder nur Dufrenit oder Dufrenit mit Beraunit oder nur Kakoxen. Der Dufrenit (Kraurit-Grüneisenstein) findet sich nur selten in unversehrten Kügelchen von drusiger Oberfläche und unrein dunkelgrüner Farbe; die am wenigsten veränderten sind entweder fast structurlos oder sie haben ein undeutlich radialstengeliges Gefüge; mit dem Fortschreiten der Veränderung wird die Textur feinfaserig oder auch concentrisch-schalig, zuweilen mit einem dem Limonit ähnlichen Kern. A giebt die Zusammensetzung des möglichst unveränderten Minerals (spec. Gew. 3,293 bis 3,872); B die der hell grünlichgrauen oder schmutzigzeisiggrünen Schale (spec. Gew. 3,024) :

	Fe_2O_3	Mn_2O_3	FeO	PO_5	HO	Summe
A	59,82	Spur	Spur	30,05	9,33	99,20
B	57,93	Spur	Spur	32,09	9,04	99,06.

Aus dem Vergleich dieser Analysen mit denen der Dufrenite von Siegen ergiebt sich, dafs bei dem veränderten Mineral von Hrbek mit der Abnahme des Eisengehalts die Bildung eines sehr dünnen Stilpnosideritüberzugs und das Zurückbleiben eines an Säure reicheren Eisenoxydphosphats verknüpft ist. — Der Beraunit findet sich in breiten Nadeln und Strahlen, die unter der Loupe monoklinometrischen Habitus erkennen lassen und zunächst an die Form des Vivianits erinnern. Die sehr zerbrechlichen Krystalle sind gelblich oder hyacinthroth bis tombackbraun; die Analyse a der gelben, b der braunen

(1) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 6; Jahrb. Min. 1868, 81; Wien. acad. Anz. 1867, 133; Instit. 1867, 392.

Varietät entspricht der Formel $5Fe_2O_3, 3PO_5 + 12HO$, wie die frühere Analyse Tschermak's (1) :

	Fe_2O_3	Mn_2O_3	NaO	PO_5	HO	Summe
a	55,8	Spur	Spur	30,2	15,1	101,1
b	55,98	Spur	Spur	28,99	14,41	99,38.

Aus den paragenetischen Verhältnissen des Dufrenits und Beraunits folgt, dafs der erstere älteren Ursprungs ist und zur Bildung des sich später in Beraunit umwandelnden Vivianits gedient hat. — Der Kakoxen findet sich entweder in zusammenhängenden, sammtähnlichen Ueberzügen oder in Gruppen von kreisförmigen Ringen. Die Ueberzüge bestehen aus meist kegelförmigen Büscheln langer gelber Nadeln, die oft von einer gelblichrothen, amorphen Substanz bedeckt sind.

Barrandit und Sphärit.

V. v. Zepharovich (2) bezeichnet zwei bisher nicht näher untersuchte und vom Wawellit zu unterscheidende Phosphate der Thonerde und des Eisenoxyds aus den unteren silurischen Schichten des mittleren Böhmens als Barrandit und Sphärit. — Der Barrandit findet sich in den Schotterbrüchen von Cerhovic in Klüften eines Sandsteins und begleitet von jüngerem Wawellit in Halbkügelchen oder in traubigen Ueberzügen mit glatter oder durch die gekrümmten Enden der einzelnen Individuen facettirter, selten mit zart drusiger Oberfläche. Die eine Varietät ist schwach durchsichtig und glänzend, mit undeutlicher, radial-feinstengeliger bis faseriger Textur, die andere ist undurchsichtig glanzlos, schmutzig-röthlich oder grünlich-grau und von radial-faseriger und concentrisch schaliger Structur. Spec. Gew. 2,576; Härte zwischen Flufsspath und Kalkspath. Die von E. Boricky ausgeführte Analyse des Barrandits ergab, entsprechend der Formel $(^4/_7 Fe_2O_3, ^3/_7 Al_2O_3)PO_5 + 4HO$:

(1) Jahresber. f. 1864, 869. — (2) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 19; im Ausz. Jahrb. Min. 1867, 857; Wien. acad. Anz. 1867, 132; Chem. Centr. 1867, 432; Instit. 1867, 407.

PO_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	SiO_2	Summe
38,93	26,08	12,50	20,61	1,04	99,16.

Der Sphärit findet sich auf Hämatit bei Zajecon, nördlich von St. Benigna, in einzelnen oder traubig gehäuften Kügelchen von lichtgrauer, mehr oder weniger in roth und blau übergehender Farbe. Spec. Gew. 2,53; Härte 4. Die ebenfalls von Boricky ermittelte Zusammensetzung entspricht (nach Abzug des Magnesia- und Kalkgehalts als phosphors. Salz) der Formel $5 Al_2O_3, 2 PO_5 + 16 HO$:

PO_5	Al_2O_3	HO	MgO	CaO	SiO_2	Summe
28,583	42,357	24,026	2,605	1,411	0,870	99,852.

Turnerit.

J. D. Dana (1) besprach die Wahrscheinlichkeit der Identität des Turnerits mit Monazit.

Vivianit.

Eine beim Ausgraben des Grundes einer Düngergrube der Domäne Waldau ausgeworfene, anfangs farblose, nach und nach auf den Bruchflächen sich lebhaft blau färbende Erdmasse ergab nach Nitschmann's von Ritthausen (2) mitgetheilter Analyse in 100 Th. :

HO	X*)	Y**)	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5
2,12	2,25	88,80	1,92	2,04	1,21	0,17	0,58	0,64	0,06	0,48.

*) Organische Stoffe. — **) Thon und Sand.

Pyromorphit.

C. W. C. Fuchs (3) fand bei einer erneuten Analyse des schon von Sandberger (4) untersuchten sehr reinen Pyromorphits von Ems die mit der Formel $3 (3 PbO, PO_5) + PbCl$ übereinstimmende Zusammensetzung (Härte 4; spec. Gew. 7,36) :

PbO	Pb	PO_5	Cl	Summe
74,08	8,45	15,60	2,90	101,03.

Delvauxit.

E. Boricky (5) untersuchte Delvauxit, der sich, von einer graulichweifsen Substanz umhüllt, in den Komorauer Schichten des unteren silurischen Systems bei Nenacovic unweit Lodenic in Böhmen findet. Das Mineral bildet knollige oder nierenförmige röthlichbraune Massen von

(1) Sill. Am. J. [2] XLII, 420. — (2) J. pr. Chem. CII, 373. — (3) Jahrb. Min. 1867, 824. — (4) Jahresber. f. 1849, 772. — (5) Aus der Zeitschr. „Lotos“ in Jahrb. Min. 1867, 608.

ebenem bis muscheligem Bruch, der Härte 3,5 und dem spec. Gew. 2,696 bis 2,707. Die Analyse ergab A im Ganzen, B nach Abzug von Kieselsäure und schwefels. Magnesia als unwesentlicher Bestandtheile und dann der Formel 2 CaO, PO_5 + 5 Fe_2O_3, PO_5 + 16 HO entsprechend :

	PO_5	SO_3	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	HO	Summe
A	18,374	0,429	2,390	1,248	6,926	50,325	20,580	100,272
B	19,346	—	—	0,410	7,292	52,989	19,962	99,99.

Phosphorit. C. W. Gümbel (1) theilt in einem Aufsatz über das Vorkommen von Phosphorsäure in den Schichtgesteinen Bayerns die nachstehende, von Röttger ausgeführte Analyse des thonigen Phosphorits von Auerbach mit :

PO_5	SO_3	Cl	Fl	CO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	X*)	Summe
22,92	1,62	0,03	2,92	11,64	44,22	0,77	4,85	0,86	9,97	99,80.

*) Unlösliches (Thon, Kieselerde).

Osteolith. A. H. Church (2) nimmt auf Grund der nachstehenden Analyse des Osteoliths von Eichen aus der Wetterau an, dafs dieses Mineral mehr oder weniger zersetzter Apatit sei. Er fand (spec. Gew. 2,86) :

PCa_3O_8	CaO, CO_2	CaFl	HO	Summe
87,25	5,70	4,92	2,34	100,21.

Staffelit. Th. Petersen (3) untersuchte Staffelit von Staffel und von Amberg, über welche schon Analysen von Stein (4) und von Mayer (5) vorliegen. Er fand A für weifsen, zerreiblichen, osteolithartigen Staffelit von Staffel (spec. Gew. 2,7 bis 2,8); B für Staffelit aus dem Jurakalk zu Erzberg bei Amberg :

	CaO	MgO	Fe_2O_3 + Al_2O_3	KO	NaO	PO_5	CO_2	SiO_2	Fl	Cl **)	HO	Summe
A	53,30	0,16	0,61	0,14	0,31	36,78	4,25	1,05	2,46	0,03	1,65	100,77
B	55,08	0,22	0,55 *)	0,31	0,20	38,76	2,14	—	2,07	0,01	1,26	100,60

*) Thoniges Eisenoxyd mit Kieselsäure. — **) Mit Jod oder Brom und Jod.

(1) Aus den Ber. der bayer. Acad. 1867, 147 in Jahrb. Min. 1868, 109. — (2) Chem. News XVI, 150; J. pr. Chem. CIV, 58; Chem. Centr. 1868, 752. — (3) Achter Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde (1867), 69; Chem. Centr. 1868, 198; Jahrb. Min. 1868, 482. — (4) Jahresber. f. 1866, 947. — (5) Jahresber. f. 1857, 686.

Rösslerit.

G. Tschermak (1) beobachtete auf alten Stufen von Joachimsthal aufser Haidingerit und Pharmakolith auch weifse verwitterte monoklinometrische Prismen, welche Er nach der Zusammensetzung für verwitterten Rösslerit (2) hält. Die der Formel 2 MgO, HO, AsO_5 + 8 HO entsprechende Analyse ergab :

AsO_5	MgO	HO	Summe
49,1	17,0	34,7	100,8.

Stetefeldtit.

E. Riotte (3) bezeichnet ein im Empire District im südöstlichen Theil des Staates Nevada vorkommendes Silbererz als Stetefeldtit. Das Mineral findet sich in Gesellschaft von feinkörnigem Bleiglanz, gewöhnlich eingesprengt in dichtem Quarz; seltenere Begleiter sind Kupfersilberglanz und ein pecherzähnliches antimons. Kupferoxyd. Es ist derb, auch grob eingesprengt, von unebenem, zuweilen muscheligem Bruch, der Härte 3,5 bis 4,5, dem spec. Gew. 4,2 und von schieferschwarzer bis blauschwarzer Farbe. Die von Stetefeldt ausgeführte Analyse ergab :

Ag	Cu	S	CuO 1)	PbO 1)	FeO 1)	SbO_5	HO	AgCl 2)	Summe
5,746	7,778	1,800	16,054	15,943	1,761	45,078	10,294	2,382	100,345

1) An Antimonsäure gebunden. — 2) Mechanisch beigemengt.

Nitrate und Sulfate. Salpeterbildung.

C. Nöllner (4) entwickelte die Gründe, welche nach Ihm dafür sprechen, dafs die Lager von Natronsalpeter in Peru der Verwesung von Meerespflanzen (und nicht dem Guano oder der Salpetersäurebildung durch Ozon) ihren Ursprung verdanken.

Schwefels. Strontian.

G. Lunge (5) theilt die von Krooker ausgeführte Analyse von erdigem, unter dem Mikroscop krystallinisch erscheinendem schwefels. Strontian mit, der sich in Oberschlesien findet, und ähnlich dem Gyps als Düngmaterial verwendet wird. Die Analyse gab in 100 Th. :

(1) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 824; Jahrb. Min. 1868, 349. — (2) Jahresber. f. 1861, 1031. — (3) Aus der Berg- und Hüttenm. Zeit. XXVI, 253 in Jahrb. Min. 1868, 85. — (4) J. pr. Chem. CII, 459; N. Jahrb. Pharm. XXIX, 288. — (5) Chem. News XV, 218.

SO_3	SrO	CaO	MgO	KO	NaCl	CO_2	PO_5	SiO_2	Al_2O_3 *)	X**)	Y***)
36,00	46,57	1,80	1,60	0,50	0,25	1,40	0,10	2,10	3,60	4,28	1,80

*) Mit Eisenoxyd. — **) Thon und Sand. — ***) Feuchtigkeit und organische Substanz.

Gyps. A. Dronke (1) beobachtete Krystalle von Gyps, welche sich innerhalb 39 Jahren in dem zur Eindeckung von Kasematten auf der Festung Ehrenbreitstein verwendeten (ursprünglich Gyps enthaltenden) Thon gebildet hatten.

Woodwardit. F. Pisani (2) analysirte den schon von Church (3) untersuchten Woodwardit aus Cornwall und ein neues Kupfer-Thonerdesulfat von hellgrüner Farbe von demselben Fundort. Er fand A für Woodwardit, B für das neue Mineral :

	CuO	SO_3	Al_2O_3	SiO_2	HO	Summe
A	46,8	11,7	13,4	1,2	—	—
B	17,4	4,7	33,8	6,7	38,7	100,5.

Er betrachtet das neue Mineral wie auch den Woodwardit als ein Gemenge von Langit, 4 CuO, SO_3 + 4 HO, mit einem basischen Thonerdesilicat oder mit einem (etwas Kieselsäure enthaltenden) Hydrat der Thonerde.

Voltait. G. Tschermak (4) erkannte ein von A. Paulinyi (5) in dem Kremnitzer Hauptgang im Eisenvitriol aufgefundenes Sulfat als Voltait. Die nicht spaltbaren Krystalle sind eine Combination des Octaëders mit Hexaëder und Rhombendodecaëder; die Farbe ist schwarz ins Violette, die Härte 3, das spec. Gew. 2,79. Die Analyse ergab :

SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	KO	HO	Summe
48,0	5,1	12,9	15,6	3,6	15,3	100,5.

Lamprophan. Igelström (6) nennt ein in Långbanshytta in Wermeland vorkommendes Sulfat wegen seines Glanzes Lam-

(1) Pogg. Ann. CXXXII, 472; Chem. Centr. 1868, 436; Compt. rend. LXV, 678. — (2) Compt. rend. LXV, 1142; Bull. soc. chim. [2] X, 246; Phil. Mag. [4] XXXV, 320; Chem. Centr. 1868, 960. — (3) Jahresber. f. 1866, 958. — (4) Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 824; Jahrb. Min. 1868, 351. — (5) Vgl. Jahrb. Min. 1867, 457. — (6) Aus Oefvers. af Ak. Förh. (1866), Nr. 4, 93 in Jahrb. Min. 1867, 612; J. pr. Chem. C, 126.

prophan. Das Mineral findet sich in leicht spaltbaren, weifsen perlmutterglänzenden Massen, von der Härte 3 und dem spec. Gew. 3,07. Die Analyse gab :

SO_3	PbO	MnO	CaO	MgO	KO+NaO	HO	Summe
11,17	28,00	7,90	24,65	5,26	14,02	8,35	99,35.

Pastreït.

Bergemann (1) analysirte ein von Normann in Marseille Pastreït genanntes Eisenoxydsulfat. Das gelbe amorphe Mineral findet sich, neben Cerussit, Bleimulm und Fibroferrit, bei Paillieres unfern Alais im Dép. du Gard auf den Schutthalden von Gruben, in welchen silberhaltiger Bleiglanz und Eisenkies gewonnen wird. Die Analyse ergab :

SO_3	AsO_5	SiO_2	X*)	Fe_2O_3	PbO	HO	Summe
30,47	1,86	2,40	0,89	46,50	1,25	16,04	99,41.

*) Thon, Kalk und Mangan.

Carbonate. Kalkspath.

In einem (von Flufsspath und skalenoëdrischem Kalkspath begleiteten) rhomboëdrischen Kalkspath von Merligen (Schweiz) fand L. R. v. Fellenberg (2), nach Abzug von etwas Kieselsäure und phosphors. Eisenoxydul, als den färbenden Ueberzug bildender Bestandtheile :

CaO, CO_2	SrO, CO_2	Summe
99,44	0,56	100,00.

G. vom Rath (3) beschreibt Kalkspathkrystalle vom oberen See (an diesen finden sich als neue Formen das Rhomboëder 18 R und das Skalenoëder $^1/_5$ R $^{11}/_3$, ferner -4 R $^5/_3$), von Hausach in Baden und von Alston Moor (an Krystallen beider Fundorte wurde ein neues Dodecaëder 8P2 erkannt), vom Andreasberg (mit dem Dodecaëder $^{16}/_3$ P 2) und anderen Orten; ferner die Kalkspath-Stalactiten aus der Höhle Bellamar bei Matanzas auf Cuba und einige Kalkspathzwillinge.

J. Wallace Young (4) fand in einem grauen koral-

(1) Aus den Verh. des naturf. Vereins der preufs. Rheinlande und Westphalens XXIII, 17 in Jahrb. Min. 1867, 611. — (2) J. pr. Chem. CI, 32; Jahrb. Min. 1867, 198. — (3) Pogg. Ann. CXXXII, 387, 517, 534; Jahrb. Min. 1868, 347, 351, 481, 604, 606. — (4) Chem. News XV, 193.

lenführenden Kalkstein von Kirkaldy, Fifeshire (spec. Gew. 2,670):

SiO_2	MgO	Al_2O_3*)	HO	CaO, CO_2	Summe
39,91	22,05	2,42	1,49	34,08	99,59

*) Mit Eisenoxyd.

Eisenspath.

Jul. Wolff (1) analysirte mehrere Eisenerze aus dem Erzberg bei Hüttenberg in Kärnthen. I Eisenspath (Weifserz) vom Grosstattich-Liegendlager; grobspäthig, rein, selten Pyrit enthaltend. II Eisenspath mit beginnender Verwitterung, grobspäthig. III Sog. Blauerz mit vollständig erhaltener Eisenspathstructur, vom Grosstattich-Hollerstollen; schwärzlichbraun, grobspäthig. IV Blauerz vom Ackerbau-Hangenderstollen; dicht oder mit wenigen späthigen Stellen. V Braunerz vom Grosstattich-Erbstollen; porös, sowohl erdiges als faseriges Braunerz, nebst etwas Wad und Glimmer enthaltend. VI Sog. Rohwand vom Ackerbau-Hangendlager; erdig, abfärbend, mit zahlreichen Glimmerschuppen.

	I	II	III	IV	V	VI
Kohlens. Eisenoxydul	90,39	76,72	—	—	—	—
Kohlens. Manganoxydul	Spur	—	—	—	—	—
Eisenoxydhydrat *)	—	7,60	60,40	69,05	35,39	28,18
Eisenoxyd	—	—	21,75	20,98	51,68	10,34
Thonerdehydrat **)	—	—	6,88	—	—	7,77
Manganoxydhydrat ***)	—	5,56	—	—	—	—
Manganoxyd	—	—	4,22	7,35	9,71	2,23
Kohlens. Kalk	2,28	1,41	3,66	—	—	40,08
Kalk	—	—	0,28	1,11	0,39	—
Kohlens. Magnesia	4,28	5,86	—	—	—	1,94
Magnesia	2,31	0,26	2,61	0,52	0,63	1,40
Kieselsäure †)	0,50	0,48	0,29	—	1,53	7,45
Wasser	0,43	0,84	—	—	—	—
	100,19	98,73	100,09	99,01	99,28	99,39

*) $2 Fe_2O_3, 3HO$. — **) $Al_2O_3, 3HO$. — ***) Mn_2O_3, HO. — †) Und Gangart.

Sphärosiderit.

F. Hornstein (2) fand für den in dem Anamesitge-

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 296; Chem. Centr. 1868, 543. — (2) Aus der Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1867, 344 in Jahrb. Min. 1868, 205.

biet des unteren Mainthales bei Steinheim meist in kugeligen oder traubigen Massen vorkommenden Sphärosiderit :

FeO	CaO	MgO	MnO	CO_2	Summe
61,258	0,018	0,605	Spur	38,118	99,994.

Ankerit.

V. v. Zepharovich (1) beschreibt Ankerit-Krystalle, die sich begleitet von Bergkrystall, Arragonit und Calcit in Hohlräumen eines zersetzten Siderits oder auch von späthigem Ankerit am Erzberge bei Vordernberg in Steiermark finden. Die Krystalle (Rhomboëder und Zwillinge, mit dem Endkantenwinkel der Rhomboëder = 106°,7′) sind undurchsichtig, zuweilen durchscheinend, selten wasserhell, weifs, gelblich, röthlich oder braun. Die von Reibenschuh (2) ausgeführte Analyse ergab :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	MnO, CO_2	FeO, CO_2	Summe
43,59	12,77	2,75	41,00	100,11.

Das durch Oxydation veränderte und dann dunkler gefärbte Mineral enthält einen wechselnden Gehalt an Eisenoxyd, der bei dunkelbraunen, leicht in ein röthlichbraunes Pulver zerfallenden Rhomboëdern 69,5 pC. beträgt.

Chloride, Jodide, Fluoride. Steinsalz.

Steinsalz von Petit Anse Island, Louisiana enthält nach der Analyse A von Riddel, B von C. A. Gössmann; Steinsalz von St. Domingo (Neyba) nach der Analyse C von Gössmann (3) :

	NaCl	CaO, SO_3	MgO, SO_3	MgCl	CaCl	X*)	Y**)	Summe
A	98,88	0,76	—	0,23	0,13	—	—	100,00
B	98,882	0,783	—	0,003	0,003	—	0,329	100,00
C	98,33	1,48	0,06	0,04	—	0,01	0,07	99,99.

*) Unlösliches (Thon). — **) Feuchtigkeit.

Nantokit.

Breithaupt (4) bezeichnet ein aus wasserfreiem Kupferchlorür bestehendes, äufserlich dem Weifsbleierz ähn-

(1) Aus den Verh. der geolog. Reichsanstalt (1867), Nr. 15, 330 in Jahrb. Min. 1868, 204. — (2) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 648; Chem. Centr. 1867, 975. — (3) On the rocksalt deposit of Petit Anse : Louisiana rocksalt Company; Report of the American Bureau of Mines; New-York 1867. — (4) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeit. XXVII, 3 in Jahrb. Min. 1868, 354.

liches Mineral von Nantoko in Chile als Nantokit. Es findet sich in körnigen Massen und als Ausfüllung auf Gängen, welche in oberen Teufen Atakamit und oxydische Kupfererze, in gröfseren Teufen Kupferglanz und Kupferkies führen. An der Luft oxydirt es sich sehr rasch unter Bildung von Atakamit.

Jodblei. K. Th. Liebe (1) untersuchte Jodblei aus der Wüste Atakama, wie es scheint das schon von Domeyko (2) analysirte Vorkommen. Das auf einem antimonhaltigen Bleiglanz abgelagerte Mineral ist strohgelb bis ockergelb und honiggelb, amorph, derb oder erdig bis fein krystallinisch, sehr spröde, von dem spec. Gew. 6,3. Aus der Analyse berechnet Liebe die nachstehende Zusammensetzung und hält (unter der Annahme, dafs das Chlor als vicarirender Bestandtheil Jod vertrete) die Formel PbJ, 2PbO für die wahrscheinliche.

SbO_3	PbO, CO_2	PbO, SO_3	PbCl	PbJ	PbO	Summe
0,91	1,88	5,51	11,40	30,89	48,92	99,51.

Kryolith. Nach M. Websky (3) gehört die Krystallform des Kryoliths (4) dem triklinometrischen System an. An ziemlich gut ausgebildeten, etwa 1 MM. breiten und dicken, fast wasserhellen, schwach violett fluorescirenden Krystallen, die an den Kluftwänden dichter Massen aufgefunden waren und das Ansehen von Würfeln und Cubooctaëdern hatten, beobachtete Er die Flächen $\infty{}'P . \infty P' . 0P . {}'\breve{P},\infty . {}_{,}\breve{P}'\infty . {}_{,}\bar{P},\infty . {}'\bar{P}'\infty . \infty\bar{P}\infty . 2\breve{P},2$ (und wahrscheinlich P,) und u. a. die Neigungen $\infty{}'P : \infty P' = 88^{0}3'$; $\infty{}'P : 0P = 90^{0}24'$; $\infty P' : 0P = 89^{0}58'$; $\infty{}'P : {}'\breve{P},\infty = 124^{0}30'$; ${}'\breve{P},\infty : \infty P' = 124^{0}14'$, entsprechend dem Axenverhältnifs der Grundform a (Makrodiagonale) : b : c Hauptaxe = 0,696432 : 0,72054 : 1. Die Fläche $\infty P'$ entspricht dem vollkommensten blätterigen Bruch, $\infty{}'P$ dem zweiten und 0 P dem am

(1) Jahrb. Min. 1867, 159. — (2) Jahresber. f. 1864, 866. — (3) Jahrb. Min. 1867, 810. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 699; f. 1866, 957.

wenigsten vollkommenen; eine vierte Richtung leichterer Theilbarkeit, mit muscheligem Bruch, ist nach der Fläche $'\bar{P}'$ vorhanden. Websky fand an den beobachteten Krystallen Andeutungen zweier Zwillingsgesetze: 1) Zwillingsaxe senkrecht auf $\infty \bar{P} \infty$, Zusammensetzungsfläche annähernd $\infty \bar{P} \infty$; 2) Zwillingsaxe die Normale auf 0 P, Zusammensetzungsfläche ungefähr die Axenebene A C. Bezüglich der optischen Untersuchung der Krystalle verweisen wir auf das Original. Websky macht noch darauf aufmerksam, dafs in den Drusen des Pachnoliths zuweilen deutlich ausgebildete Krystalle von Kryolith vorkommen.

Pachnolith. A. Descloizeaux (1) hat die rhombische Krystallform des Pachnoliths (2) bestätigt. Krystalle, die in der Gangart eingewachsen und nur mit einer ausgebildeten Spitze (∞ P . P . 0 P) sichtbar waren, erwiesen sich als Zwillinge mit $\infty \bar{P} \infty$ als Zusammensetzungsfläche. Beobachtet wurden die Neigungen $\infty P : \infty P = 98^0 40'$; $\infty P : \infty P$ der anliegenden Zwillingshälfte $= 81^0 43'$; $\infty P : 0 P = 90^0 20'$; $\bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty = 146^0 45'$; $P : P = 108^0 15'$; $P : P$ des anliegenden Zwillings $= 94^0 13'$. — Descloizeaux hat auch das optische Verhalten dieser Krystalle untersucht.

Organoïde. Walait. W. Helmhacker (3) beschreibt unter dem Namen Walait ein dem Asphalt nahe stehendes Mineral aus der Rossitz-Oslawaner Steinkohlenformation. Dasselbe bildet auf Dolomit dünne Krusten oder Drusen, welche aus kleinen schwarzen Krystallen bestehen und beim Erhitzen unter Rücklassen von wenig Asche verbrennen. Die Zusammensetzung ist nicht ermittelt.

Fossiles Holz. Wartha (4) hat fossiles Holz, Kohlen, sowie Pflanzenreste führende Gesteine von der Küste von Grönland, der

(1) Sill. Am. J. [2] XLIII, 271. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 844. — (3) Aus den Jahrb. der geol. Reichsanstalt XVII, 210 in Jahrb. Min. 1868, 84. — (4) Aus der Züricher Vierteljahrsschr. XI, 281 in Jahrb. Min. 1867, 736.

Melville-Insel und den Inseln Banksland und Bathurst auf ihre Zusammensetzung untersucht. — Auch A. Engelhardt (1) hat Analysen von in der russischen Kreideformation vorkommendem versteinertem Holz und von Thierknochen mitgetheilt. Bezüglich der Ergebnisse verweisen wir auf die Abhandlungen.

Pseudomorphosen.

F. Sandberger (2) beschreibt Pseudomorphosen von Nakrit nach Scheelit von Ehrenfriedersdorf und von Talk nach Enstatit aus dem Serpentin von Winklarn in der Oberpfalz.

Derselbe (3) machte ferner Mittheilung über eine Pseudomorphose von Kascholong nach Quarz von Olomuzau in Mähren, welche aus amorpher Kieselerde bestehen, die durch Aufnahme von Wasser theilweise in Silicate überging. Die von Sievers ausgeführte Analyse ergab :

	SiO_2	Al_2O_3 *)	CaO	MgO	X **)	Summe
I	98,25	0,76	0,76	0,22	0,87	100,86
II	98,66	0,35	0,39	0,04	1,44	100,88

*) Mit Spuren von Eisenoxyd. — **) Glühverlust.

A. Reuss (4) beschreibt eine Pseudomorphose von sehr feinkörnigem Markasit nach Eisenglanz aus den Eisenerzlagerstätten Kärnthens.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XII, 394. — (2) Jahrb. Min. 1867, 80. — (3) Jahrb. Min. 1867, 833. — (4) Aus den Verh. der geol. Reichsanstalt 1867, Nr. 10, 218 in Jahrb. Min. 1867, 716.

Chemische Geologie.

Gesteins-untersuchungen. Einwirkung des Wassers auf Silicate.

Daubrée (1) hat Seine früheren Untersuchungen (2) über die Einwirkung des Wassers auf verschiedene Silicate bei erhöhter Temperatur durch eine Reihe von Versuchen vervollständigt, bei welchen die Substanzen mit Wasser unter Bedingungen in Berührung blieben, die den gewöhnlichen Vorgängen in der Natur analog sind. Die Mineralien wurden mit dem gleichen oder doppelten Gewicht Wasser in cylindrische Gefäfse von Steingut oder Eisen gegeben, die um ihre Axe gedreht wurden und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche einer gradlinigen Bewegung von ungefähr 2550 Meter in der Stunde entsprach. Feldspath wurde bei dieser Behandlung durch reines Wasser ziemlich leicht angegriffen und gab an dasselbe (im Steingutcylinder) Kali, Kieselsäure, Thonerde und Spuren von Schwefelsäure und Salzsäure ab; in dem eisernen Gefäfse wurde die Kieselsäure durch das aus dem abgeriebenen Eisen entstandene Eisenoxydhydrat wieder gefällt (3).

(1) Compt. rend. LXIV, 339; Instit. 1867, 92; J. pharm. [4] VI, 330. — (2) Jahresber. f. 1857, 164; f. 1858, 754. — (3) Durch einen besonderen Versuch überzeugte sich Daubrée, dafs Eisenoxydhydrat bei der Digestion mit einer Lösung von kiesels. Natron dieser die Kieselsäure entzieht.

Einwirkung des Wassers auf Silicate.

Drei Kilogr. Feldspathfragmente gaben im eisernen Cylinder nach 192 stündiger Rotation (einem Wege von 460 Kilometern entsprechend) 2720 Grm. Schlamm und in den 5 Litern Wasser 12,6 Grm. Kali; 2 bis 3 pC. des in dem Staube enthaltenen Kali's waren demnach in Lösung gegangen. Da der trocken gepulverte Feldspath an Wasser in der Ruhe nichts abgiebt, so betrachtet Daubrée die hier erfolgte Zersetzung desselben als von dem gleichzeitig mit der mechanischen Zertheilung erfolgten Angriff des Wassers abhängig und auf Wirkungen der capillaren Affinität (1) beruhend. Chlornatriumlösung (mit 3 pC. Salz) und kohlens. Wasser wirkten schwächer als reines Wasser. 2 Kilogr. Feldspathfragmente gaben im Steingutcylinder mit 3 Litern mit Kohlensäure gesättigten Wassers durch 10 tägige Bewegung, während welcher Zeit die Kohlensäure einmal erneuert wurde und der zurückgelegte Weg 142 Kilometer betrug, 48 Grm. Pulver und in Lösung 0,270 Grm. Kali nebst 0,750 Grm. Kieselsäure; im eisernen Cylinder (in diesem wurde unter Entwickelung von Wasserstoff Eisen gelöst und kohlens. Eisenoxydul gebildet) betrug die Zersetzung des Feldspaths nur etwa $^1/_{10}$ des in derselben Zeit mit reinem Wasser beobachteten. Obsidian und Leucitophyr wurden von reinem Wasser nur unerheblich angegriffen. Die Menge des abgeriebenen Pulvers betrug bei Serpentin, Obsidian und eckigen Feldspathstücken 0,3 pC.; bei abgerundeten Feldspathfragmenten 0,2 pC., bei Feuersteinen 0,02 pC. Der Zustand der festen Substanz ist auf ihre Zersetzbarkeit von Einflufs; Feldspath, der zum Weifsglühen erhitzt und rasch abgekühlt war, wurde mit gröfserer Leichtigkeit zerlegt. — Auf die grofse Aehnlichkeit des abgeriebenen Feldspathpulvers mit manchen Thonschiefern und Argilolithen weist Daubrée noch besonders hin.

(1) Jahresber. f. 1853, 768; f. 1866, 8.

Diorite und Granite des Kyffhäuser Gebirgs.

A. Streng (1) untersuchte die nachstehenden Diorite und Granite des Kyffhäuser Gebirges und deren Hauptgemengtheile. A Ganggranit aus dem Dioritgneuss der Steinbrüche hinter der Rothenburg; mit stark vorherrschendem Orthoklas, wenig Kalknatronfeldspath, graulich-weifsem Quarz und schwarzem Glimmer; stimmt in der Zusammensetzung mit den kieselsäurereichsten Graniten und den normaltrachytischen Gesteinen überein. B Grofskörniger Diorit vom Nordabhange der Rothenburg; aus grofsen, oft mit Glimmer durchschossenen Hornblendekrystallen, aus Kalknatronfeldspath und Magneteisen bestehend. C Diorit aus den Steinbrüchen hinter der Rothenburg; mittelkörniges Gemenge von Kalknatronfeldspath mit Hornblende, etwas Glimmer und Magneteisen; D Dioritgneuss nahe unterhalb der Rothenburg, am Fufswege nach Kelbra anstehend; kleinkörniges Gemenge von dunkelgrüner Hornblende mit weifsem Kalknatronfeldspath, wenig Glimmer und nicht erkennbarem Magneteisen; von deutlich ausgesprochener Gneussstructur. E Dioritgneuss vom östlichen Theil des Nordabhangs der Rothenburg, mit vorwaltendem Glimmer, Hornblende und Kalknatronfeldspath, kein Magneteisen, aber vereinzelte Körner von Quarz, Schwefelkies und Granat enthaltend. — F Grobkörniger Dioritgneuss (Syenit?) aus den Steinbrüchen des Steinthals, Hornblende, Orthoklas, Kalknatronfeldspath und Quarz enthaltend; a Analyse des Gesteins, b Berechnung der Zusammensetzung nach Abzug des der Kohlensäure entsprechenden kohlens. Kalks. G Feldspathreichere Schicht aus einem Dioritgneuss aus den Steinbrüchen hinter der Rothenburg. H Feldspathgestein (Dioritgneuss) aus den Steinbrüchen des Bernthals; I Feldspathgestein aus den Steinbrüchen hinter der Rothenburg.

(1) Jahrb. Min. 1867, 513, 641.

Diorite und Granite des Kyffhäuser Gebirgs.

	A	B	C	D	E	F a	F b	G	H	I
Sp. Gew.	2,61	2,92	2,81	2,84	2,80	2,84		2,66	2,65	2,66
SiO_2	76,37	41,81	53,63	54,80	55,83	56,99	62,11	60,93	65,54	70,95
Al_2O_3	12,53	23,89	21,54	18,16	19,68	10,02	11,17	18,54	17,70	14,77
Fe_2O_3	3,39	4,20	3,53	2,34	2,88	1,39	1,54	2,57	2,45	2,82
FeO	—	5,54	3,87	3,47	5,76	4,30	4,76	2,24	1,01	—
MnO	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—	Spur	Spur	—
CuO	—	—	0,17	—	0,09	0,12	0,13	—	—	—
CaO	1,25	13,79	9,23	8,05	1,89	10,49	6,21	1,59	2,33	2,10
MgO	0,16	6,15	2,38	4,95	3,28	8,66	9,60	0,49	0,36	0,40
KO	3,58	1,13	0,45	1,48	2,34	1,14	1,26	6,35	4,44	2,84
NaO	3,05	1,11	3,68	3,59	3,14	1,29	1,42	4,47	4,77	4,63
LiO	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur
SrO	—	Spur	—	—	Spur	Spur	—	Spur	—	Spur
BaO	—	Spur	—	—	—	Spur	—	Spur	—	Spur
CO_2	Spur	—	—	Spur	—	3,84	—	—	—	—
PO_5	Spur	Spur	0,31	0,14	—	Spur	—	—	—	Spur
TiO_2	—	0,79	0,10	0,84	0,47	Spur	—	—	—	—
HO	0,87	2,96	1,18	1,24	2,69	1,63	1,80	1,26	0,69	1,04
Summe	101,20	101,37	100,07	101,06	99,05	98,87	100,00	98,44	99,29	99,55

Von den als Hauptgemengtheilen in den vorstehenden Gesteinen vorkommenden Mineralien untersuchte Streng: K Hornblende, a aus dem großkörnigen Diorit B, b aus dem Diorit F; beide auch Spuren von Baryt und Strontian enthaltend. L Magneteisen aus dem Diorit B; M Kalknatronfeldspath, c aus dem Diorit B, d aus dem Dioritgneuss C; e aus dem Diorit E; f aus dem Diorit F; N Orthoklas aus dem Diorit F.

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
K	a	43,07	13,42	9,00	8,17	14,46	9,84	0,34	1,08	1,83	101,16
K	b	49,23	7,59	4,92	5,63	12,75	14,04	0,58	1,63	2,51	98,83

	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Al_2O_3	FeO	X*)	Y**)	Summe
L	2,98	0,93	62,63	0,04	0,47	29,10	1,35	2,98	100,06

*) Unlöslicher Rückstand. — **) Metallisches Eisen (als zufälliger Bestandtheil aus dem Mörser).

		SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
M	c	44,67	34,32	0,88	11,92	0,29	2,33	1,57	4,13	100,01
M	d [1]	59,16	25,97	1,04	9,23	0,03	0,47	3,91	0,68	100,49
M	e [2]	60,94	24,22	1,66	3,94	Spur	0,95	7,65	0,79	100,15
M	f [3]	60,01	21,66	1,54	5,15	0,68	1,37	7,08	2,59	100,08
N		62,75	17,71	2,87	1,50	Spur	12,24	2,08	1,64	100,74.

[1]) Spuren von Strontian und Baryt. — [2]) Spur von Strontian. — [3]) Spuren von Strontian, Baryt und Lithion enthaltend.

Gesteine der Insel Hochland.

J. Lemberg (1) untersuchte die Gebirgsarten der im finnischen Meerbusen liegenden Insel Hochland. Das herrschende Gestein ist ein schwarzer Quarzporphyr; in einzelnen Hügeln treten Diorite, Hornblendegesteine, Glimmer- und Chloritschiefer auf, im Süden wie im Norden findet sich Granit, begleitet von Quarziten. Wir geben nachstehend von den zahlreichen Analysen nur die der wichtigsten unzersetzten Gesteine, indem wir bezüglich der Zusammensetzung der zersetzten und der daraus gezogenen Folgerungen auf die Abhandlung verweisen.

A. *Porphyre* : 1 und 2 vom westlichen Theil des Launakörkia, in der schwarzen Grundmasse (von der Zusammensetzung 3) Krystalle von Labrador und Quarz enthaltend; 4 schwarzer Porphyr mit rothem Orthoklas vom Pochjakörkia; 5 vom Purjeniem; 6 von Launakülla; 7 nördlich vom Terwamäggi; 8 dunkelvioletter Porphyr mit Orthoklas vom Hirskallio am Meere; 9 Grundmasse von 8; 10 schwarzer Porphyr mit dunklem Orthoklas, südlich von Lappinlax; 11 schwarzer Porphyr vom Ufer gegenüber der Insel Suur-helli; 12 derselbe, in Epidosit umgewandelt, grünlichgrau, von Quarz und Epidot durchsetzt; 13 Epidosit, von demselben Fundort.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	KO	NaO	MgO	X *)	CaO, CO_2	Summe
1	62,75	17,11	8,48	—	4,57	4,41	2,57	0,77	0,50	—	101,11
2	61,72	15,83	8,22	—	4,01	5,40	1,95	1,50	1,16	—	99,79
3	60,79	14,66	9,89	—	2,71	6,93	1,37	1,81	0,95	—	99,13
4	68,94	14,31	2,29	2,75	2,25	7,38	1,13	0,47	0,46	—	99,98
5	73,94	12,07	4,45	—	0,35	6,68	0,83	0,13	0,60	—	99,05
6	71,52	12,74	1,78	1,81	1,10	7,70	0,72	0,30	0,39	—	98,06
7	69,58	13,72	4,00	—	1,13	7,99	0,72	0,20	0,66	—	98,00
8	71,95	12,18	1,96	1,81	1,43	7,53	0,78	0,18	0,63	—	98,45
9	74,00	10,53	5,01	—	0,99	7,57	0,60	0,28	0,86	—	99,84
10	74,21	12,51	0,78	2,94	1,82	6,67	0,54	0,20	0,50	—	100,17
11	67,62	16,25	4,92	—	1,74	6,92	0,35	0,34	1,42	—	99,56
12	72,74	9,97	4,15	—	8,14	0,35	0,11	0,50	1,75	—	97,71
13	62,58	11,40	5,23	—	9,61	—	—	0,32	0,96	9,11	99,77

*) Glühverlust.

(1) Arch. für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands [1] IV, 172, 337; im Ausz. (theilweise) Jahrb. Min. 1867, 729.

Gesteine der Insel Hochland.

B. *Diorite* : 14 von Launakülla; 15 vom Weddeljärwihügel; 16 westlich vom Roholahesna; 17 vom Selgapajalax; 18 nordwestlich von Pochiakülla.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	KO	NaO	MgO	X*)	Summe
14	49,80	16,35	0,65	7,65	12,35	0,42	1,20	8,58	1,27	98,27
15	48,83	18,13	—	7,34	13,31	—	1,39	8,50	0,44	97,94
16	46,43	17,76	4,18	6,92	10,38	—	1,69	9,09	1,56	98,01
17	44,73	11,40	—	6,41	13,90	—	0,74	10,00	1,80	99,00
18	47,64	16,68	—	9,81	12,65	0,49	0,99	9,02	1,29	98,47

*) Glühverlust.

C. *Granite* : 19 feinkörnig grau, von der Südspitze der Insel; 20 fleischfarbig (Syenit), gegenüber Mahelli; 21 feinkörnig (Gneuss-Granit) vom Berge zwischen Launakörkia und dem Meer; 22 roth, feinkörnig, in Epidosit übergehend, gegenüber der Insel Kuchjapochja-helli; 23 schwarzer Hornfels, ebendaher; 24 schwarzer, sehr fester Quarzit, nordwestlich vom Majakallio; 25 rother Granit aus dem Diorit von Launakülla; 26 aus dem Diorit hinter Pascolax.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	MgO	X*)	Summe
19	70,74	16,35	2,59	2,31	2,29	5,29	1,03	0,55	100,98
20	68,65	14,18	4,13	1,43	4,82	3,70	0,52	0,58	98,01
21	64,98	16,50	6,86	3,42	2,67	3,94	1,10	0,77	100,24
22	77,71	11,58	2,64	0,98	3,03	3,07	0,47	1,02	100,50
23	70,27	11,21	6,35	2,69	3,49	0,48	2,27	1,39	98,15
24	73,26	12,99	7,62	1,02	2,65	0,18	1,60	1,66	100,98
25	74,52	14,20	1,26	3,47	0,58	4,07	0,72	1,18	100,00
26	71,08	17,19	0,52	3,16	0,92	5,55	0,43	1,15	100,00

*) Glühverlust.

D. *Amphibolit*, *Serpentin* : 27 feinkörniger dunkelgrüner, 28 schwarzer Amphibolit von Selgapajalax; 29 zersetzter Amphibolit, von ebendaher; 30 dunkelgrünes, grofs krystallinisches Mittelglied zwischen Amphibolit und Serpentin, ebendaher; 31 von Paskolax; 32 dichter dunkelgrüner Amphibolit von Selgapajalax; 33 Serpentin von ebendaher.

	SiO_2	Al_2O_3 *)	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
27	46,00	4,08	12,26	10,26	21,70	4,39	98,69
28	41,62	4,81	15,71	4,98	25,66	6,52	98,22
29	44,36	4,22	14,66	6,88	23,84	4,50	98,00
30	45,56	2,96	15,76	2,80	23,51	8,57	99,16
31	40,90	2,63	15,60	2,42	25,42	11,50	98,47
32	38,09	4,13	17,45	3,11	27,75	7,95	98,46
33	38,24	4,86	11,30	0,30	31,31	11,96	98,06

*) Chromoxydhaltig.

Gesteine der Insel Pargas.

A. Kuhlberg (1) hat die auf der finnischen Insel Pargas (Åhlön) vorkommenden Gesteine untersucht. Die fast in der Mitte der Insel gelegenen Kalklager werden hauptsächlich von Hornblendegesteinen und Gneussen umschlossen und diese wieder von bis zum Meeresstrande reichenden Graniten. Den zahlreichen Analysen entnehmen wir die folgenden: A *Granite*: 1. von Vannäs, feinkörnig; 2. von Mustfinn, grobkörnig; 3. von Strandby; 4. von Kauppo; 5. von Ontala; 6. von Saivis; 7. von Nulto; 8. von Haggais; 9. von Sandvik; 10. von Storgard, sandsteinähnlich mit röthlichen Granaten; 11. von Simonby. — B *Granulite*: feinkörnige helle, glimmerfreie Gesteine, die aus einer von kleinen Granaten durchsetzten Grundmasse von Feldspath und Quarz bestehen: 12. von Haggais; 13. von Kurckas; 14. von Vallis; 15. von Skyttala. — C *Quarz-Feldspathgesteine*: 16. von Pettiby; 17. von Laskarnäs; 18. von Bläsnäs; 19. von Sydmo; 20. von Simonby. — D *Gneusse*: 21. von Gammelgård; 22. von Parsby; 23. von Tara. — E *Glimmerschiefer*: 24. von Parsby. — F *Hornblendegesteine*: feinkörnige Gemenge von vorwaltender Hornblende mit einem feldspathigen Mineral, zum Theil auch Glimmer und Graphit: 25. von Hyvilempi; 26. von Ersby; 27. von Tennais; 28. von Kurckas; 29. von Vannäs; 30. von Storgard.

(1) Arch. für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands [1] IV, 115; im Ausz. Jahrb. Min. 1867, 731.

		Spec. Gew.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
	1	2,64	69,01	17,33	0,41	1,65	0,75	1,17	5,24	3,59	0,62	99,77
	2	2,66	68,30	15,41	2,97	0,81	0,46	1,27	5,22	4,03	0,81	99,28
	3	2,62	75,15	10,49	—	1,13	1,35	0,71	5,08	3,34	0,80	98,05
	4	2,67	65,85	17,77	2,36	1,54	3,04	1,57	2,57	3,26	0,76	98,72
	5	2,73	74,64	12,81	0,12	1,51	—	0,85	5,34	2,32	1,18	98,77
A	6	2,61	73,44	14,52	0,31	—	1,17	0,17	6,85	2,09	0,95	99,50
	7	2,61	67,73	16,60	2,01	—	2,09	0,81	5,77	3,96	1,05	100,02
	8	2,59	74,01	14,22	0,49	0,46	0,40	0,49	6,03	3,14	0,85	100,09
	9	2,54	71,73	15,41	1,34	1,38	3,81	1,08	1,47	3,22	0,89	100,33
	10	2,70	74,46	12,59	2,36	2,01	0,94	0,85	3,43	2,78	0,65	100,07
	11	2,63	74,56	11,37	3,20	1,98	0,97	0,67	3,80	1,97	0,62	99,14
	12	2,60	74,15	14,52	0,85	—	0,64	0,39	6,55	3,23	0,61	100,94
B	13	2,69	77,75	12,93	0,88	0,58	1,41	0,25	0,95	4,36	0,91	99,92
	14	2,64	76,30	13,10	1,09	—	0,65	—	3,95	3,20	0,24	98,53
	15	2,60	72,70	14,40	0,51	—	0,33	0,12	5,79	3,47	0,86	98,18
	16	2,56	74,52	12,48	0,23	—	1,05	0,14	7,27	2,51	0,35	98,55
	17	2,61	74,25	13,36	0,16	—	0,74	—	5,71	3,34	0,51	98,07
C	18	2,58	76,16	11,97	0,16	—	—	0,08	7,73	1,91	0,67	98,68
	19	2,59	72,42	13,53	0,94	—	0,75	0,33	8,45	2,97	0,75	100,14
	20	2,60	76,65	11,96	1,27	—	0,35	0,22	5,19	3,07	0,65	99,36
	21	2,75	68,66	15,03	1,92	3,09	2,03	1,97	2,47	2,64	0,64	98,45
D	22	2,74	82,27	7,32	1,47	4,20	0,36	2,07	—	2,27	0,21	100,17
	23	2,62	75,03	10,48	1,59	1,61	0,42	5,05	2,19	0,33	1,85	98,91
E	24	2,75	61,23	16,52	4,11	7,06	3,85	3,69	1,24	1,83	0,45	99,98
	25	2,97	60,36	18,41	1,55	3,69	2,94	3,20	3,47	4,15	0,60	98,37
	26	2,63	58,84	18,84	0,50	3,33	1,35	2,56	7,31	4,75	1,02	99,30
F	27	2,77	59,76	20,02	2,77	3,53	3,68	2,07	3,04	4,82	0,85	100,54
	28	2,77	59,87	19,64	2,67	2,02	5,08	3,65	1,48	3,70	1,09	99,20
	29	2,74	60,66	17,35	1,59	5,86	4,74	3,53	2,69	2,77	—	99,19
	30	3,06	48,46	18,78	2,82	8,49	12,09	2,13	0,78	3,89	0,94	98,38

Ungarisch-siebenbürgische Eruptivgesteine.

K. v. Hauer (1) hat eine Reihe von Analysen der Feldspathe ausgeführt, welche sich in den von Sommaruga (2) untersuchten ungarisch-siebenbürgischen Eruptivgesteinen finden. 1. Feldspath in dem Dacit des Illovathals. Das (schon von Sommaruga (3) analysirte) Gestein gehört den älteren quarzführenden Oligoklas-Trachyten an und enthält reichlich Quarz, Biotit und einen weifsen Feldspath (Labradorit) von dem spec. Gew. 2,636 und der Zusammensetzung A.

(1) Aus den Verh. der geol. Reichsanst. 1867, 10, 57, 81, 352 in Jahrb. Min. 1867, 360, 610; 1868, 205. — (2) Jahresber. f. 1866, 968 f. — (3) Ebendaselbst 971 (unter VI).

Ungarisch-siebenbürgische Eruptivgesteine.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
A	54,53	27,37	9,62	Spur	1,81	5,98	1,21	100,52.

*) Glühverlust.

2. Feldspath in dem Dacit von Nagy-Sebes; das Gestein hat eine dichtere braune Grundmasse, ist mehr porphyrisch und enthält, neben schwarzem Glimmer und wenig Quarz zahlreiche Einsprenglinge eines (einer Mischung von Labradorit und Oligoklas entsprechenden) Feldspaths von dem spec. Gew. 2,585 und der Zusammensetzung B.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
B	57,20	25,12	6,96	Spur	1,87	7,28	1,68	100,11.

*) Glühverlust.

3. Feldspath in dem Dacit von Recsk oberhalb des Timsobades; dichte, bläulich-graue Grundmasse, in der (neben dem für die Dacite characteristischen schwarzen Glimmer) weifser und gelber Feldspath von der Zusammensetzung C enthalten ist :

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
C	55,68	26,74	9,78	Spur	1,61	5,08	1,07	99,91.

*) Glühverlust.

4. Feldspath aus dem Trachyt von Deva in Siebenbürgen; das schon von Sommaruga (1) untersuchte, den normalen Trachyten angehörende Gestein enthält neben Hornblende kleine Krystalle eines bisher für Sanidin gehaltenen Feldspaths, aus dessen Analyse D sich ergiebt, dafs sie einem Kalk-Natron-Labradorit angehören :

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	X *)	Summe
D	53,74	28,72	10,69	1,02	4,95	1,36	100,48.

*) Glühverlust.

5. Feldspath aus dem Trachyt von Cziffar in Ungarn. Das den jüngeren Andesiten angehörige Gestein hat die Zusammensetzung E; der darin porphyrartig ausgeschiedene, deutlich gestreifte, gelbe Kalk-Natron-Labradorit hat die Zusammensetzung F.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Fe_2O_3	FeO	X *)	Summe
E	60,10	17,62	2,24	1,85	3,82	4,01	—	7,03	2,11	98,78.
F	51,72	25,72	9,66	—	1,02	3,95	4,51	—	2,26	98,84.

*) Glühverlust.

(1) Jahresber. f. 1866, 972 (unter III).

Ungarisch-siebenbürgische Eruptivgesteine.

6. Grünstein-Trachyt (Dacit) von Pereu Vitzeluluj im Rodnaer Gebiet Siebenbürgens. Das Gestein von der Zusammensetzung G enthält in grünlichgrauer Grundmasse neben Hornblende und Biotit weifsen Feldspath H, welcher ein Mittelglied der beiden Feldspathmischungen von Oligoklas und Labradorit repräsentirt:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	X*)	Summe
G	60,01	16,20	4,22	1,53	3,09	4,01	8,68	2,81	100,55
H	54,72	27,39	7,76	—	2,01	6,66	—	0,55	99,09.

*) Glühverlust.

7. Feldspath aus dem Syenit von Hodritsch bei Schemnitz. In grauer Grundmasse liegen neben vielen Hornblendekrystallen zwei, mechanisch nicht zu trennende Feldspathe, von denen der eine nicht gestreift und röthlich, der andere vorwaltende gestreift und weifs ist. I giebt die Zusammensetzung des Syenits; K die des Feldspathgemenges (Orthoklas und ein Mittelglied zwischen Oligoklas und Labradorit):

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	X*)	Summe
I	61,73	17,45	4,52	2,29	3,88	3,12	5,94	1,16	100,09
K	59,49	23,88	6,20	—	4,09	4,36	—	0,99	99,01.

*) Glühverlust.

8. Der Dacit von Csoramuluj bei Offenbanya in Siebenbürgen nähert sich den Grünstein-Trachyten (älteren Andesiten), unterscheidet sich aber von diesen durch die allerdings spärlichen Einschlüsse von Quarz; die blaugraue Grundmasse enthält viel ausgeschiedenen Feldspath, wenig Hornblende und keinen Glimmer. L giebt die Zusammensetzung des Gesteins (1); M die des eingeschlossenen Feldspaths:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	X*)	Summe
L	59,41	20,90	5,37	0,37	2,44	4,40	7,15	1,51	101,55
M	53,65	28,41	11,14	0,66	1,83	4,07	—	1,73	100,99.

*) Glühverlust.

Der Dacit von Csoramuluj gehört zu den an Kieselsäure ärmsten Varietäten dieses Gesteins und auch der

(1) Vgl. auch die Analyse im Jahresber. f. 1866, 971.

darin ausgeschiedene Feldspath ist kieselsäureärmer und stimmt mit Kalk-Natron-Labradorit überein, während die Feldspathe der mehr sauren Dacite sich dem Andesin nähern.

9. Der ebenfalls gewissen Grünstein-Trachyten gleichende Dacit von Kuretzel bei Rodna in Siebenbürgen enthält viel weifsen Feldspath, Hornblende, Glimmer, vereinzelte Quarzkörner und Eisenkies. Die Analyse N des Gesteins, O des Feldspaths ergab :

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	FeS_2	X *)	Summe
N	59,70	17,69	5,20	0,56	8,60		6,30	0,28	1,67	100,00
O	54,63	26,33	7,79	0,36	0,65	8,62	—	—	0,45	98,83.

*) Glühverlust.

10. Glasglänzender Feldspath (Sanidin) aus dem Rhyolith des Hliniker Thals in Ungarn (1) enthält P.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
P	66,57	18,84	0,06	0,12	11,30	2,37	0,57	99,83.

*) Glühverlust.

Plagioklasgesteine.

G. Tschermak (2) zeigt in einer Abhandlung über „quarzführende Plagioklasgesteine" (3), dafs neben dem durch G. v. Rath untersuchten Tonalit (4) auch Gesteine aus der Porphyr- und Trachyt-Gruppe existiren, welche

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 969. — (2) Wien. acad. Ber. LV (1. Abth.), 287; Wien. acad. Anz. 1867, 56; Jahrb. Min. 1867, 615; Instit. 1867, 264. — (3) Aehnlich wie man die durch vorwiegenden Kaligehalt characterisirten monoklinen orthoklastischen Feldspathe unter der Bezeichnung Orthoklas zusammenfafst, so hält es Tschermak für zweckmäfsig, die kalk- und natronhaltigen triklinen, plagioklastischen Feldspathe unter dem Namen Plagioklas zu bezeichnen. Man hat dann für den Plagioklas nachstehende Unterabtheilungen :

Albit	mit	0	bis	2	pC.	Kalk	und	12	bis	10	pC.	Natron
Oligoklas	„	2	„	6	„	„	„	10	„	8	„	„
Andesin	„	6	„	10	„	„	„	8	„	5	„	„
Labradorit	„	10	„	13	„	„	„	5	„	3	„	„
Bytownit	„	13	„	17	„	„	„	3	„	1	„	„
Anorthit	„	17	„	20	„	„	„	1	„	0	„	„

Sowie man ferner die glasig und rissig ausgebildete Abänderung des Orthoklas als Sanidin bezeichnet, so kann man für die glasige und rissige Abänderung des Plagioklas die Bezeichnung Mikrotin anwenden. — (4) Jahresber. f. 1864, 879.

Plagioklasgesteine.

dieselbe mineralogische und chemische Zusammensetzung wie der Tonalit haben und dafs demnach jedem quarzführenden Orthoklasgestein ein Plagioklasgestein entspreche:

Orthoklasgesteine:	*Plagioklasgesteine*:
Granit	Tonalit
Quarzporphyr	Quarzporphyrit
Quarztrachyt	Quarzandesit

Quarzporphyrit und *Quarzandesit.* — In dem mittleren Theil des Val San Pellegrino, eines Seitenthals des Fassa, findet sich am südlichen Gehänge des Monte Bocche, dem Monzoni gegenüber, ein quarzführender Porphyr in ziemlich bedeutender Verbreitung und in Verbindung mit südlich davon fortsetzendem gewöhnlichem Quarzporphyr. Dieses von Tschermak als Quarzporphyrit bezeichnete Gestein ist schwärzlichgrau, hart, ziemlich zähe und von nicht sehr deutlich porphyrischer Textur. Es enthält zahlreiche Körner von Quarz (etwa 20 pC.), grünliche oder milchweifse Körner von Plagioklas, aufserdem Blättchen von Biotit nebst wenig Epidot und Magneteisen. Spec. Gew. 2,737. Die chemische Zusammensetzung hat nach der von S. Konya ausgeführten Analyse A grofse Aehnlichkeit mit der des Tonalits C. Dasselbe ist der Fall mit einem Quarzandesit (Dacit) aus dem Illowathal bei Rodna in Siebenbürgen. Das Gestein ist deutlich porphyrisch, mit matter, blafsgrauer Grundmasse, in welcher sich Krystalle von Mikrotin, Quarz, Hornblende und etwas Magneteisen erkennen lassen. Spec. Gew. 2,650. Die durch F. W. Slechta ausgeführte Analyse ergab die Zusammensetzung B.

	A Quarzporphyrit (S. Konya)	B Quarzandesit (S. W. Slechta)	C Tonalit (G. v. Rath)
Kieselsäure	66,76	66,41	66,91
Thonerde	16,53	17,41	15,20
Eisenoxyd	4,60	4,12	6,45
Kalk	4,71	3,96	3,73
Magnesia	2,64	1,82	2,35
Kali	1,82	1,65	0,86
Natron	2,86	3,83	3,33
Wasser	2,12	0,81	0,16
	102,04	100,01	98,99.

Gesteine der Lunzenauer Schieferhalbinsel.

J. Fikenscher (1) untersuchte nachstehende Gesteine des metamorphischen Schiefergebirges, welches als aufgerichteter Wall das Granulitgebirge in Sachsen in der Gegend von Wechselburg und Lunzenau umschliefst. Er fand A für Urthonschiefer von Penna; B für Thonschiefer der äufseren Schieferzone aus dem Selgegrund bei Wechselburg; C für Glimmerschiefer und D für Garbenschiefer der mittleren Schieferzone aus dem Selgegrund; E für Gneuss von Göhren und F für Cordieritgneuss von Lunzenau, aus der inneren Schieferzone und als losgerissene Scholle in dem Granulitgebiete selbst eingeschlossen:

	A	B	C	D	E	F
Spec. Gew.	2,825	2,741	2,773	2,760	2,688	2,768
Kieselsäure . . .	64,87	67,70	65,13	64,30	65,80	64,44
Thonerde *) . . .	18,37	17,07	18,16	18,11	17,34	18,18
Eisenoxyd . . .	0,84	—	—	—	—	—
Eisenoxydul . . .	5,37	5,11	5,27	6,06	5,82	6,24
Manganoxydul . .	0,49	0,30	0,51	0,33	0,47	0,58
Kalk	—	0,47	0,32	0,29	0,35	0,67
Magnesia	2,22	2,10	2,70	2,02	2,63	2,98
Kali	3,01	2,89	2,99	2,90	3,08	3,19
Natron	0,62	0,40	0,53	0,34	0,60	0,46
Titansäure . . .	1,63	1,22	1,54	1,56	1,42	1,70
Wasser	4,20	2,60	3,73	4,88	2,27	2,10
	101,62	99,86	100,88	100,79	99,78	100,54

*) Mit Spuren von Fluor und Phosphorsäure.

Aus der Vergleichung der vorstehenden Bauschanalysen ergiebt sich, dafs alle diese durch Uebergänge verknüpften Gesteine, ähnlich wie die aus dem grofsen Thonschiefergebirge des sächsischen Voigtlandes, nach der Untersuchung von Carius (2) fast genau dieselbe Zusammensetzung haben. Als mineralogische Gemengtheile stellte Fikenscher fest a. für den Urthonschiefer von Penna: Delessit (21 pC.); Damourit (36 pC.), Quarz (40 pC.), Titaneisenerz (4 pC.). b. Für den Garbenschiefer von Wechselburg:

(1) Preisschr. der Jablonowski'schen Gesellsch. zu Leipzig, 1867 in Jahrb. Min. 1867, 486. — (2) Jahresber. f. 1855, 988.

schwarzes, körnig-schuppiges Mineral (26 pC.); damouritartiges Mineral (40 pC.), Quarz (30 pC.), Titaneisenerz (4 pC.). c. Der untersuchte Cordieritgneuss enthält: Quarz, Cordierit, Feldspath, Magnesiaglimmer und wenig Titaneisen.

Schiefer des Etzlithals.

Albr. Müller (1) theilt in einer Abhandlung über die krystallinischen Gesteine des Maderaner-, Etzli- und Fellithales die nachstehenden, von Goppelsröder ausgeführten Analysen einiger krystallinischen Schiefer aus den Umgebungen des Etzlithales mit. A graulichweifser, stark perlmutterglänzender Thonschiefer; B grünlichweifser, dünnschieferiger, kalkähnlicher Thonschiefer; C grüner, schuppigkörniger, einem Chloritschiefer ähnlicher Schiefer vom Kreuzthal.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	X*)	Y**)	Summe
A	67,86	9,75	3,41	3,08	7,65	6,09	2,16	100,00
B	39,85	24,79	13,08	0,62	19,74	—	4,04	100,00
C	54,07	—	7,25	4,91	12,00	5,88	15,89 †)	100,00

*) Alkalien (aus der Differenz) — **) Glühverlust. — †) Einschliefslich der Thonerde.

Anamesit.

F. Hornstein (2) theilt in einer Abhandlung über die Basaltgesteine des unteren Mainthals Analysen der in diesem Gebiete typisch auftretenden Anamesite mit. Er unterscheidet von diesem Gestein, welches bei einem mittleren spec. Gew. = 2,923 durch sein feines Korn und durch seinen beträchtlichen Gehalt an Feldspath, Titan- und Magneteisen characterisirt ist, eine grauschwarze, Nigrescit (S. 994) führende Varietät von säulenförmiger Absonderung, und eine lichtgraue, poröse, von massiger Absonderung. Analysirt wurden: A dunkler Anamesit von Eschersheim bei Frankfurt; B hellgrauer von Bockenheim; C schwarzer aus der Nähe des Bethmann'schen Guts Louisa; D ver-

(1) Aus den Verh. der naturf. Ges. in Basel IV, 559 in Jahrb. Min. 1867, 868. — (2) Aus der Zeitschr. der deutsch. geol. Ges. 1867, 297 in Jahrb. Min. 1868, 210.

witterter von Avestein und E Säulen-Anamesit von Dietesheim bei Steinheim.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
A	50,99	1,12	15,23	8,75	3,48	11,42	4,67	1,06	2,44	0,87	0,42	100,00
B	49,57	2,15	15,56	8,79	4,68	8,10	7,09	1,07	2,18	0,68	0,50	100,37
C	51,56	1,25	14,78	5,32	7,01	8,06	6,35	1,26	3,27	1,10	0,46	100,42
D	52,35	0,90	25,24	4,62	0,91	4,88	0,45	1,52	2,37	6,57	—	99,81
E	51,69	1,51	15,72	3,25	6,80	9,38	4,85	1,05	3,90	1,42	0,87	100,44.

Olivinfels.

Nach Th. Kjerulf (1) findet sich Olivinfels auch in verschiedenen Gegenden Norwegens, namentlich im Nordlande, in den Umgebungen von Kalohelmen, bei Rödö und Thorsvig auf Melö. Das Gestein ist körnig bis beinahe dicht, olivin- bis bouteillengrün, mit eingestreuten Talkblättchen und Körnern von Chromeisen. Der Olivinfels von Kalohelmen enthält nach Hauan's Analyse :

SiO_2	MgO	Al_2O_3	FeO	MnO	NiO	X *)	Summe
37,42	48,22	0,10	8,88	0,17	0,23	4,71	99,73.

*) Glühverlust.

G. Tschermak (2) gelangte durch Beobachtungen über die Verbreitung des Olivins zu dem Resultat, dafs die vordem als Schillerfels und Serpentinfels, jetzt von Ihm als Olivingabbro bezeichneten Felsarten sämmtlich Olivin als Hauptgemengtheil, Kalkfeldspath in untergeordneter Menge, sowie Diallag und Bronzit als wechselnde Bestandtheile enthalten. Auch das als Pikrit beschriebene Gestein (3) besteht zur einen Hälfte aus Olivin, zur andern aus Kalkfeldspath und Diallagit, neben wechselnden Mengen von Hornblende, Augit und Biotit. In der Gegend von Reps, südwestlich von Hermannstadt in Siebenbürgen, findet sich, in Verbindung mit Serpentin, ein gabbroähnliches Gestein, welches Olivin, Bronzit, Diallag und Anorthit enthält. A giebt die Zusammensetzung dieses Gesteins (spec. Gew. 2,928) nach einer Analyse von J. Barber; B die

(1) Aus den Verh. der geol. Reichsanst. 1867, 71 in Jahrb. Min. 1867, 480. — (2) Aus Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 261 in Jahrb. Min. 1868, 88; kurze Anz. Wien. acad. Ber. 1867, 161; Instit. 1868, 7. — (3) Jahresber. f. 1866, 976.

von Olivinfels (spec. Gew. 3,011), welcher sich im niederösterreichischen Granulitgebiete bei Karlstätten neben Serpentin und Eklogit findet.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	42,77	7,48	3,34	Spur	4,79	6,50	30,11	0,10	0,50	3,28	98,87
B	39,61	1,68	—	—	8,42	Spur	42,29	0,02	0,008	5,89	97,93.

Im Anschlufs an vorstehende Abhandlung bespricht Tschermak (1) den mechanischen Procefs der Bildung des Serpentins aus Olivin. In den Krystallen des letzteren entstehen nach allen Richtungen feine Sprünge, von welchen aus die Serpentinbildung vor sich geht, bis aller Olivin in kleine Körnchen verwandelt ist, die in einem körperlichen Netze von Serpentin liegen.

Gabbro.

Nach einer Untersuchung von G. Rose (2) über die Gabbroformation von Neurode in Schlesien gehören dieser Formation vier verschiedene Gesteine an : 1) schwarzer Gabbro; 2) grüner Gabbro; 3) Gestein der Schlegeler Berge; 4) Anorthitgestein und Serpentin. — Der schwarze Gabbro ist ein grobkörniges Gemenge von Labradorit, Diallagit und Olivin, mit Magneteisen und Titaneisen als accessorischen Gemengtheilen; der grüne Gabbro enthält Labradorit und Diallagit mit spärlichen Körnern von Eisenkies und Titaneisen. A giebt die Zusammensetzung des Diallagits aus dem schwarzen Gabbro nach v. Rath; B die des (zersetzten) Olivins aus demselben Gestein nach der Analyse von Rammelsberg (unter Berechnung des gefundenen Eisenoxyds und des entsprechenden Antheils an Eisenoxydul als Magneteisen) :

	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	HO	X *)	Summe
A	52,90	19,78	14,90	0,63	12,07	0,42	—	100,70
B	34,97	0,44	36,00	0,75	18,55	6,00	3,21	99,92.

*) Glühverlust.

(1) Aus Wien. acad. Ber. LVI (1. Abth.), 283 in Jahrb. Min. 1868, 215; kurze Anz. Wien. acad. Anz. 1867, 161. — (2) Aus der Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1867, 270 in Jahrb. Min. 1867, 862.

Diabas.

A. Fellner (1) theilt die Analyse nachstehender böhmischer und ungarischer Diabase mit. A Diabas von Birkenberg, aus dem Pribramer Schiefer; von frischem Ansehen, läfst unter der Lupe Eisenkiespunkte erkennen (spec. Gew. 2,96); B Aphanitischer Diabas von Rostock (spec. Gew. 2,72); C Aphanitischer Diabas von Krušnahora, Komarower Schichten aus der silurischen Grauwacke (spec. Gew. 2,88); D Diabas aus dem Brodei-Graben, nördl. von Dobris (spec. Gew. 2,84); E Diabas von Szarvasko aus dem ungarischen Mittelgebirge (spec. Gew. 2,82):

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	X [1])	Summe
A	51,58	14,97	7,94	0,47	Spur	3,21	18,84 [2])	3,22	100,23
B	50,74	17,42	8,50	0,40	1,74	4,09	12,65	4,56	100,10
C	45,53	15,07	10,11	1,05	Spur	3,55	19,26	5,30	99,87
D	49,61	11,25	5,77	2,46	6,35		20,81	4,25	100,00
E	50,04	10,28	10,62	3,24	1,70	3,60	18,90	2,24	100,62

[1]) Mit einer Spur Manganoxydul. — [2]) Glühverlust.

Miascit.

Fellner (2) untersuchte ferner den Miascit von Ditropatak bei Ditro in Ostsiebenbürgen. Das durch seine Aehnlichkeit mit dem norwegischen Zirkonsyenit auffallende Gestein besteht aus grünlichgrauem Eläolith, aus einem weifsen Feldspath, einer durchscheinenden, schwach grau gefärbten, feldspathartigen Masse und aus individualisirten Partieen von Hornblende. Die Analyse ergab A für die von allen accessorischen Gemengtheilen sorgfältig befreite Grundmasse (spec. Gew. 2,58); B für den weifsen, undurchsichtigen, in geringer Menge auftretenden Feldspath (Oligoklas, spec. Gew. 2,55); C für die graue, wie Eläolith aussehende (annähernd aus gleichen Theilen Eläolith und Oligoklas bestehende) Masse; D für die schwarzgrüne Hornblende (spec. Gew. 3,39); E für einen die Hornblende durchsetzenden und neben Zirkon und Magneteisen accessorisch auftretenden schwarzen Glimmer:

(1) Aus den Verh. der geol. Reichsanst. 1867, 31; Jahrb. Min. 1867, 484. — (2) Aus den Verh. der geol. Reichsanstalt 1867, 169 in Jahrb. Min. 1867, 613.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	Fe_2O_3	X*)	Summe
A	56,22	25,48	1,78	0,23	4,58	10,01	—	—	1,54	99,84
B	60,28	22,40	1,17	0,09	6,37	8,44	—	—	1,61	100,36
C	52,71	27,64	1,79	0,06	4,85	11,22	—	—	0,94	99,39
D	37,19	13,38	10,98	3,03	2,65	2,25	29,36	—	1,08	99,92
E	34,66	12,56	1,39	1,52	8,56	2,24	21,37	15,47	2,62	100,39.

*) Glühverlust.

In einer Fortsetzung dieser Untersuchungen analysirte Fellner (1) A den das Hauptgestein von Ditro bildenden (weifsen Feldspath, Hornblende, Glimmer und Zirkon enthaltenden) Syenit; B den Feldspath; C die Hornblende aus diesem Syenit; D den Ditroït (Hauynfels); spec. Gew. 2,48; a Bauschanalyse; b in Salzsäure löslicher Theil (aus Nephelin und vorwaltendem Sodalith bestehend); der unlösliche Theil ist hauptsächlich Orthoklas :

	SiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe
A	48,94	1,30	15,89	14,25	—	8,76	1,27	3,02	5,20	1,13	99,76
B	61,68	—	23,95	—	—	5,35	0,16	1,09	6,99	1,05	100,27
C	42,25	—	19,79	15,34	6,68	2,55	2,56	7,88	2,01	1,43	100,49
D a	56,30	—	24,10	—	1,99	0,69	0,13	6,79	9,28	1,58	100,91
D b	12,81	—	10,20	—	1,47	0,53	Spur	0,86	6,19	—	32,06.

*) Glühverlust.

Teschenit. Fellner (2) analysirte ebenfalls die von Tschermak (3) als Teschenite beschriebenen und untersuchten Gesteine, sowie die darin als Gemengtheile auftretenden feldspathartigen Mineralien. I Feinkörniger Teschenit von Kotzobenz bei Teschen; II Augit führender und III Hornblende führender Teschenit von Boguschowitz :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I	44,61	19,51	9,28	9,94	2,31	0,67	3,98	10,23	100,53
II	47,41	18,65	10,21	7,17	5,06	2,06	4,90	5,05	100,52
III	44,65	15,77	11,65	13,70	6,52	0,82	3,59	3,18	99,88.

Von feldspathartigen Mineralien wurden untersucht : IV das des hornblendeführenden Teschenits von Neutit-

(1) Aus den Verh. der geol. Reichsanst. 1867, 265 in Jahrb. Min. 1868, 83. — (2) Aus den Verh. der geol. Reichsanst. 1867, 337 in Jahrb. Min. 1868, 207. — (3) Jahresber. f. 1866, 976.

schein; V das des augitführenden (aus II) und VI das des hornblendeführenden Teschenits von Boguschowitz (aus III):

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
IV	46,19	27,15	3,04	5,32	—	3,61	6,21	8,37	99,89
V	53,83	24,58	3,00	5,10	0,76	2,15	6,96	4,27	100,65
VI	52,18	24,05	4,10	4,62	0,24	2,03	7,42	5,14	99,78.

Phonolith. F. Zirkel (1) überzeugte sich durch mikroscopische Untersuchung an Dünnschliffen, dafs der Phonolith von verschiedenen Fundorten (Böhmen, Lausitz, Rhön, Hegau) vorwiegend aus Sanidin, Nephelin, Hornblende, Nosean und Magneteisen zusammengesetzt ist.

Granit. J. André (2) untersuchte zur Ermittelung der Veränderungen, welche in dem Granit durch Verwitterung eintreten, A frischen Granit von Hauzenberg im bayerischen Wald; feinkörnig, mit weifsem Orthoklas und braunem bis schwarzem Glimmer; B darüber liegenden verwitterten Granit, ziemlich stark braun gefärbt, aber von der ursprünglichen Consistenz; C lockerer Granit, aus dem man Orthoklas herauslösen kann; D sandartige hellbraune Masse, mit vielen Glimmerblättchen, frei von Biotit:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	HO	X*)	Summe
A	73,13	10,50	3,16	1,12	9,04	1,80	0,45	0,80	100
B	73,71	10,78	3,18	0,82	8,51	0,92	0,92	1,16	100
C	73,78	11,61	3,76	0,99	7,07	0,33	1,86	0,70	100
D	74,57	12,02	3,20	0,80	4,92	0,46	3,20	0,83	100.

*) Verlust.

André folgert aus diesen Zahlen, dafs der Granit, und zwar ebensowohl der Feldspath wie der Glimmer (und vielleicht auch der Quarz), Wasser chemisch binde, und dafs die relativen Mengen von Kieselsäure und Thonerde in demselben Verhältnifs zunehmen, als die anderen Bestandtheile (Kali, Natron und Magnesia) ausgewaschen werden.

Sandstein. E. Wolff (3) hat den bunten Sandstein von Neuen-

(1) Pogg. Ann. CXXXI, 298; Jahrb. Min. 1868, 87. — (2) Aus „Studien über die Verwitterung des Granits", München 1866, in Jahrb. Min. 1867, 209; N. Arch. phys. nat. XXIX, 168. — (3) Würtemb. Jahreshefte XXIII, 78.

bürg (Würtemberg) und den aus den oberen plattenförmigen Absonderungen desselben gebildeten (an verwendbaren Pflanzennährstoffen armen) Verwitterungsboden untersucht.

Thon.

Fr. Goppelsröder (1) untersuchte zu feuerfesten Backsteinen benutzten Thon, der sich in der Umgebung von Basel, bei Hofstetten und Witterschwiler findet. A und B hellgelblichgrau bis gelb, stellenweise weifs, mit Adern von der Farbe des Eisenrostes; C graulichweifs bis gelb, mit denselben Adern.

	SiO_2 *)	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X **)
A	76,919	11,358	3,084	1,793	0,481	2,248		4,117
B	78,911	7,171	3,031	1,991	0,272	1,413	0,620	6,590
C	53,425	22,730	6,378	4,990	0,530	1,355	0,672	9,920.

*) Und Sand. — **) Wasser und Organisches.

Mergel.

Dolomitreicher Mergel aus einem Lager, welches sich von den Ufern des Pregel (Waldau, östlich von Königsberg) bis zu den Ufern des kurischen Haffs (Liska-Schaaken) und der Ostsee erstreckt, ergab bei der Analyse von Ritthausen (2), A Dolomit aus thonigem Mergel von Liska-Schaaken; B gelblichgrauer, C röthlicher thonreicher Dolomit von Poduren :

	Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Thon u. Quarz	Fe_2O_3 u. Al_2O_3
A	56,2	42,7	—	Spur
B	49,8	44,8	4,9	Spur
C	44,6	35,8	17,4	2,6.

Lithionhaltiger Mergel aus Weitzdorf in Ostpreufsen enthielt nach Demselben (3) :

Quarz	Thon	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	LiO	CO_2	Summe
18,80	38,02	8,16	5,60	3,20	2,48	10,41	2,10	0,17	0,09	8,30	97,33.

Eisensteine.

G. Würtemberger (4) folgert aus einer Vergleichung der von Ihm mitgetheilten Zusammensetzung von diluvialen Eisensteinen aus dem Regierungsbezirk Cassel und von Basalteisensteinen des Vogelsbergs, dafs dieselben wahrscheinlich durch Zersetzung von Basalten entstanden seien.

(1) J. pr. Chem. CI, 444. — (2) Ebendas. CII, 369. — (3) Ebendas. 371; Jahrb. Min. 1868, 360. — (4) Jahrb. Min. 1867, 685.

Vulkanische Emanationen.

Fouqué (1) untersuchte die auf der Insel Santorin während der vulkanischen Thätigkeit vom 8. März bis 26. Mai 1866 entwickelten Gase. Die Gase wurden zum gröfsten Theil an der Oberfläche des Wassers in der Nähe der neugebildeten Inseln oder in den Spalten des Bodens von Néa-Kamméni aufgefangen; die an den Seiten des Kegels von Georg direct in die Luft ausströmenden enthalten viel atmosphärische Luft. 1, 2 und 3 Gas aus den Spalten des Bodens von Néa-Kamméni zwischen Georg und Aphroëssa; 4 aus dem Kanal zwischen Aphroëssa und der südwestlichen Spitze von Néa-Kamméni (Temp. des Wassers 61 bis 73°); 5 von dem nördlichen Ufer von Aphroëssa; 6 von der Insel Réka; 7 vom Ufer von Palaea-Kamméni; 8 nördlichste Spalte von Néa-Kamméni; 9 auf der westlichen Seite von Georg in die freie Luft ausströmend; 10 und 11 aus der Tiefe einer Spalte von Néa-Kamméni (wahrscheinlich wie 3); 12 und 13 aus einer Pfütze des Kanals zwischen Aphroëssa und Néa-Kamméni; 14 und 15 kleine schwefelführende Fumarolen vom Kegel Georg (Temp. 87 bis 122°).

	SH_2	CO_2	H	CH_4	O	N	Summe
1	Spur	37,04	27,10	0,43	0,41	35,02	100,00
2	—	37,24	28,12	0,47	0,51	33,66	100,00
3	—	36,42	29,43	0,86	0,32	32,97	100,00
4	—	35,60	30,09	0,81	1,46	32,04	100,00
5	—	0,07	1,62	0,71	21,56	76,04	100,00
6	—	1,49	0,00	0,42	18,45	79,64	100,00
7	0,00	78,44	0,00	0,64	3,37	17,55	100,00
8	Spur	50,41	16,22	2,95	0,20	30,32	100,00
9	1,64	17,28	—	0,49 *)	14,12	66,47	100,00
10	Spur	90,78	—	—	0,88	8,34	100,00
11	—	95,37	—	—	0,49	4,14	100,00
12	—	86,76	—	—	2,01	11,23	100,00
13	—	84,85	—	—	2,31	12,84	100,00
14	0,42	5,88	—	—	18,99	74,71	100,00
15	0,90	12,24	—	—	16,41	70,45	100,00.

*) Mit Spuren von Wasserstoff.

(1) Compt. rend. LXIV, 184; Zeitschr. Chem. 1867, 191.

Vulkanische Emanationen.

Die Gase 9, 14 und 15 enthielten viel Wasserdampf, der nach der Condensation stark sauer reagirte. — Aus den Analysen ergiebt sich, dafs der Wasserstoffgehalt des Gasgemenges in der Nähe der Eruptionscentren des Vulkans bis auf etwa 30 pC. steigt, und dafs derselbe geringer wird und dafür das Sumpfgas und namentlich die Kohlensäure zunimmt, in dem Mafse, als die Gase entfernt von der Hauptspalte der Eruption ausströmen.

Nach den Spectralbeobachtungen von Janssen (1) enthalten die Flammen des Vulkans von Santorin aufser Wasserstoff auch Natrium, Kupfer, Chlor und Kohle.

Palmieri (2) fand in den durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff und schweflige Säure veränderten Schlacken einer Fumarole des Vesuvkraters Ammoniak, Blei, Eisen, Kalk, Natron und Thonerde, gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure.

Wasseruntersuchungen. Meerwasser.

Das Meerwasser an der Küste von Spalato hat nach A. Vierthaler (3) bei einer Wassertemperatur von 24° und einer Lufttemperatur von 29° das spec. Gew. 1,02645 und enthält in 1000 Th. :

Bromnatrium	0,4954	Zweif.-kohlens. Kalk	0,4687
Chlornatrium	25,5012	Kieselsäure	0,1101
Chlorkalium	0,3780	Thonerde u. Eisenoxyd	0,2367
Chlormagnesium	5,6176	Ammoniak	0,0138
Chlorcalcium	3,3536	Organ. Substanz	0,0562
Schwefels. Kalk	4,4616	Summe	40,4038.

Zur Ermittelung etwaiger Schwankungen dieser Zusammensetzung wurde während 20 Tagen das derselben

(1) Compt. rend. LXIV, 1303; Pogg. Ann. CXXXI, 657. — (2) Compt. rend. LXIV, 668. — (3) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 479; Wien. acad. Anz. 1867, 220; J. pr. Chem. CII, 382; Inst. 1868, 111.

Stelle entnommene Meerwasser auf seinen Gehalt an Chlor und Schwefelsäure untersucht mit nachstehendem Ergebnifs:

Meerwasser.

August	Temperatur der Luft	Temperatur des Wassers	Vorherrschender Wind	Dichte	Gehalt in 1000 Theilen an Chlor	Gehalt in 1000 Theilen an Schwefelsäure
1	29°	28°	Stark. Scirocco	1,02585	24,59	2,617
2	27	24	"	1,02634	23,72	2,492
3	27	23	"	1,02626	24,19	2,545
4	25	23	"	1,02704	24,44	2,506
5	27	23	Scirocco	1,02769	23,35	2,607
6	25	23	"	1,02715	24,71	2,718
7	27	22,5	Stark. Scirocco	1,03110	24,88	2,556
8	26	23	"	1,02679	24,59	2,514
9	28	24	Scirocco	1,02694	23,72	2,742
10	28	24	Borino	1,02663	24,05	2,584
11	28	24	Scirocco	1,02679	22,64	2,666
12	29	24	Borino	1,02645	23,87	2,624
13	28	24	Maëstro	1,02701	22,76	2,556
14	29	24	"	1,02742	23,26	2,616
15	28	24	"	1,02594	24,13	2,540
16	28	24	"	1,02565	23,08	2,440
17	29	24	"	1,02684	23,59	2,477
18	28	24	"	1,02614	23,14	2,508
19	28	24	"	1,02634	23,24	2,532
20	29	25	"	1,02697	24,05	2,569.

Viorthaler folgert hieraus, dafs die Schwankungen im Salzgehalt namentlich von den Wellenströmungen bedingt werden, sofern bei hohem Wellenschlag des Scirocco der Chlor- und Schwefelsäuregehalt gröfser, bei dem kurzen Wellenschlag des Borino oder der fast völligen Wellenruhe bei Maëstro dagegen geringer sei.

Flufswasser.

Das Flufswasser der Cettinje, bei Podgoraje (im Kalkterrain des Karst) enthält nach Demselben (1) in 10,000 Th. (spec. Gew. 1,0008):

$CaO, 2CO_2$	CaO, SO_3	KCl	NaCl	MgCl	SiO_2	Summe
0,1017	2,5538	1,0982	1,0174	0,9883	0,0350	5,7944.

A. B. Northcote (2) hat eine Reihe von Analysen

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 475; Wien. acad. Anz. 1867, 220. — (2) Phil. Mag. [4] XXXIV, 249.

des Wassers des Flusses Severn bei Worcester ausgeführt, bezüglich deren Resultate wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

G. Werther (1) hat Analysen des während der Jahre 1865 und 1866 zu verschiedenen Zeiten geschöpften Wassers des Pregels und des Oberteichs bei Königsberg mitgetheilt.

Mineralwasser. Deutsche. Niederselters und Fachingen.

Fresenius (2) fand A für die Mineralquelle zu Niederselters, B die von Fachingen in Nassau in 1000 Th.:

	A	B
Temperatur	15°,8	10°,1-11°,2
Spec. Gew.	1,00332	1,00547
Kohlens. Natron	0,873873	2,528883
„ Lithion	0,003130	0,004544
„ Ammoniak	0,004690	0,001357
„ Baryt	0,000167	0,000246
„ Strontian	0,002180	0,003105
„ Kalk	0,308226	0,434230
„ Magnesia	0,202190	0,378672
„ Eisenoxydul	0,003030	0,003784
„ Manganoxydul	0,000510	0,006343
Chlorkalium	0,017630	0,039764
Chlornatrium	2,334610	0,631975
Bromnatrium	0,000909	0,000243
Jodnatrium	0,000038	0,000009
Schwefels. Kali	0,046300	0,047854
Bors. Natron	Spur	0,000374
Salpeters. Natron	0,006110	0,000963
Phosphors. Natron	0,000230	Spur
„ Thonerde	0,000430	—
Suspendirter Ocker	0,001561	—
Kieselsäure	0,021250	0,025499
Fixe Bestandtheile	3,827059	4,107845
Kohlensäure frei	2,235428	1,780203
„ halb gebunden	0,610306	1,447304
Stickstoff	0,004088	Spur

In unwägbarer Menge enthält das Selterser Wasser auch Chlorcäsium, Chlorrubidium und kohlens. Kobaltoxydul; das Wasser von Fachingen Chlorrubidium, Fluorcalcium, kohlens. Nickel- und -Kobaltoxydul und org. Substanzen.

(1) J. pr. Chem. C, 499. — (2) Jahrb. des nassauischen Vereins für Naturkunde, 19. und 20. Heft (1864 bis 1866), 453, 488; J. pr. Chem. CIII, 321, 425; Chem. Centr. 1868, 703, 800; Jahrb. Min. 1868, 629.

100 Vol. des der Quelle frei entströmenden Gases enthalten :

	Kohlensäure	Stickgas	Summe
Selters	96,07	3,03 *)	100
Fachingen	98,04	1,96	100.

*) Mit Spuren von Sauerstoff und Sumpfgas.

Der in dem Mineralwasser von Niederselters sich absetzende Ocker enthält, neben Spuren von Kobalt, Nickel, Antimon, Strontian und org. Substanzen, in 100 Th., a in Salzsäure löslich, b darin unlöslich :

	Fe_2O_3	CuO	ZnO	AsO_5	BaO	CaO	MgO	PO_5	CO_2	SiO_2	HO
a	46,19	0,03	0,04	0,02	0,07	0,86	0,08	0,36	1,22	0,83	10,15.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	Summe
b	3,54	0,47	0,13	0,31	35,54	99,84.

H. Fehling (1) untersuchte die Thermen von Wildbad, Liebenzell und Teinach mit nachstehendem Resultat für 100000 Th.:

Wildbad, Liebenzell und Teinach.

	Wildbad					
	Quelle Nr. 10 Trinkhalle. T. 34°,5 C.	Quelle Nr. 19 Catharinenstift. T. 39°,5 C.	Wasser von 10 versch. Quellen. T. 36°,0 C.	Quelle Nr. 35 T. 37°,6 C.	Quelle Nr. 36 T. 39°,3 C.	Mittel T. 37°,4 C.
Kieselsäure	6,252	6,206	6,304	6,084	6,075	6,184
Kohlens. Natron	11,545	10,243	10,225	9,827	9,882	10,344
Schwefels. Natron	2,949	3,298	3,181	3,235	2,937	3,120
Chlornatrium	23,543	24,694	24,269	24,755	24,728	24,398
Schwefels. Kali	1,414	1,402	1,435	1,456	1,907	1,523
Schwefels. Lithion	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661
Kohlens. Kalk	9,614	9,780	9,880	9,679	9,204	9,631
Kohlens. Magnesia	1,031	1,031	1,016	1,261	1,163	1,101
Kohlens. Eisenoxydul	0,037	0,038	0,036	0,035	0,039	0,037
Thonerde	0,055	0,059	0,070	0,041	0,051	0,055
Summe der nicht flücht. Bestandtheile	57,101	57,412	57,077	57,034	56,647	57,054
Halbgeb. u. fr. Kohlens. (in Grm.)	12,661	11,313	11,877	11,392	11,578	11,764
Stickstoff (in Grm.)	—	—	—	2,263	2,338	2,301
Sauerstoff (in Grm.)	—	—	—	0,007	0,080	0,043
1 Liter Wasser enthält :						
Kohlensäure in CC.	76,100	68,974	71,698	69,055	70,660	71,298
„ in Par. Cb. Zoll	3,836	3,477	3,614	3,481	3,562	3,594
„ in Württ. Cb. Zoll	3,217	2,933	3,049	2,937	3,005	3,032

(1) Würtemb. naturwissenschaftliche Jahreshefte XXII, 129, 147, 159. — Vgl. die früheren Analysen der Quellen von Wildbad und Teinach im Jahresber. f. 1860, 834.

Wildbad, Liebenzell und Teinach.

	Liebenzell	Teinach	
	Unteres Bad Temp. 23°,6 C.	Bachquelle Temp. 9°,8 C.	Hirschquelle Temp. 9°,0 C.
Kieselsäure . . .	5,537	5,770	5,454
Kohlens. Natron . .	12,925	60,380	39,286
Schwefels. Natron . .	4,613	13,566	9,570
Chlornatrium . . .	75,442	7,390	5,376
Schwefels. Kali . . .	4,372	3,246	2,000
„ Lithion . .	1,079	0,680	0,645
Kohlens. Kalk . . .	13,029	71,769	67,465
„ Magnesia . .	3,228	18,205	21,948
„ Eisenoxydul .	0,036	0,766	0,234
„ Manganoxydul .	—	0,116	—
Thonerde	0,038	Spur	0,126
Summe d. fixen Bestandth.	120,899	181,888	152,104
Halbgeb. u. freie Kohlensäure	16,977	277,672	248,412
Stickstoff	2,362	—	—
Sauerstoff	0,003	—	—
1 Liter Wasser enthält :			
Kohlensäure in CC.	98,377	1538,236	1372,361
„ in Par. Cb. Zoll	4,959	77,546	69,184
„ in Württ. Cb. Zoll	4,184	65,417	58,363

Die Quellen von Wildbad und Liebenzell enthalten aufserdem in unwägbarer Menge Salpetersäure, Borsäure, arsenige Säure, Phosphorsäure, organische Substanz, Ammoniak, Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd, Baryt, Strontian und Mangan, die von Teinach Rubidium- und Cäsiumoxyd.

Neumarkt.

A. Buchner (1) untersuchte das Wasser der Trinkquelle zu Neumarkt in der Oberpfalz (Bayern) und fand (aufser Spuren von schwefels. Lithion, salpeters. Kali, phosphors. Kalk und kohlens. Manganoxydul) in 1 Liter in Grm.:

(1) J. pr. Chem. CII, 202; N. Repert. Pharm. XVI, 481; N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 292.

Temp. 8°. — Spec. Gew. 1,0021.

Chlornatrium	0,01261	Thonerde	0,00104
Schwefels. Natron . .	0,01896	Kieselsäure . . .	0,00118
„ Kali . . .	0,03439	Org. Substanzen . .	0,15688
„ Ammonium-oxyd . .	0,00444	Summe	2,33957
„ Kalk . . .	0,88944	Schwefelwasserstoff .	0,00500[1])
„ Magnesia .	0,84348	Freie Kohlensäure .	0,18200[2])
Kohlens. Eisenoxydul .	0,01535	[1]) = 3,38 CC. — [2]) = 95,08 CC.	
„ Kalk . . .	0,31875		
„ Magnesia . .	0,04355		

S. Kónya (1) fand in der Ursprungsquelle in Baden bei Wien für 10,000 Th. :

Baden bei Wien.

Spec. Gew. 1,001835. — Temp. 34°.

Schwefelcalcium . . .	0,019	Kohlens. Magnesia . .	0,023
Schwefels. Kali	0,276	Eisenoxyd	0,007
„ Natron . . .	5,536	Kieselsäure	0,234
„ Lithion . . .	0,007	Organ. Subst.	0,529
„ Kalk	5,595	Fixe Bestandtheile . .	18,739
Phosphors. Kalk . . .	0,004	Kohlensäure, halbgeb. .	0,821
Chlorcalcium	1,639	„ frei . .	0,402
Chlormagnesium . . .	3,013	Schwefelwasserstoff . .	0,154
Kohlens. Kalk	1,839		

Die aus der Quelle frei aufsteigenden Gase haben für 100 Vol. die Zusammensetzung A; durch Auskochen werden aus 10000 CC. Wasser 337,13 CC. Gas von der Zusammensetzung B erhalten :

	SH	CO_2	N	Summe
A	0,20	3,94	95,86	100
B	12,87	161,76	162,50	337,13.

Ed. Schwarz (2) fand für das Mineralwasser in Mödling bei Wien in 10,000 Th. (neben Spuren von

Mödling.

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 67; Wien. acad. Anz. 1867, 135; J. pr. Chem. CI, 317 (auch CII, 464); Chem. Centr. 1867, 424 (auch 559); Inst. 1867, 391. — (2) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 35; Wien. acad. Anz. 1867, 7; Chem. Centr. 1867, 558; Inst. 1867, 151. — Eine frühere Analyse dieses Wassers findet sich im Jahresber. f. 1849, 615 (unter B).

schwefels. Lithion und -Strontian; spec. Gew. 1,00126; Temp. 11°,5) :

Spec. Gew. 1,00126. — Temp. 11°,5.

Schwefels. Kali	0,233	Kohlens. Magnesia	0,975
„ Natron	0,900	Phosphors. Thonerde	0,007
„ Kalk	0,954	Kieselsäure	0,358
„ Magnesia	2,526	Organ. Subst.	0,090
Chlormagnesium	0,092	Fixe Bestandtheile	8,960
Kohlens. Eisenoxydul	0,019	Kohlensäure, halbgeb.	1,875
„ Kalk	2,812	„ frei	0,009

Das aus dem Wasser durch Auskochen gewonnene Gas enthält in 100 Vol. :

Kohlensäure	Stickstoff
58,4	41,6.

Sauerbrunn.

Die Mineralquelle zu Sauerbrunn bei Wiener-Neustadt enthält nach M. Reiner (1) in 10,000 Th. (neben Spuren von Manganoxydul) :

Spec. Gew. 1,0016. — Temp. 11°,25.

Schwefels. Kali	0,572	Phosphors. Thonerde	0,088
„ Natron	3,874	Kieselsäure	0,384
Chlornatrium	0,766	Organ. Subst.	0,600
Chlorlithium	0,0072	Fixe Bestandtheile	15,907
Kohlens. Natron	0,190	Kohlensäure, halbgeb.	4,914
„ Kalk	5,117	„ frei	19,552
„ Magnesia	4,843		
„ Eisenoxydul	0,124		

Gleichenberg.

Gottlieb (2) untersuchte die erst in neuester Zeit gefaſste Emmaquelle zu Gleichenberg (3) in Steiermark und fand (neben Spuren von Manganoxydul, Baryt, Strontian und Salpetersäure) in 10,000 Th. :

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 456; Wien. acad. Anz. 1867, 178; J. pr. Chem. CII, 58; Chem. Centr. 1868, 384; Inst. 1868, 30. — (2) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 836; J. pr. Chem. CII, 472. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 890.

Temperatur 15°,25.

Kohlens. Kali	1,2450	Kohlens. Magnesia	4,4822
„ Natron	22,4557	„ Eisenoxydul	0,0464
„ Lithion	0,0254	Phosphors. Thonerde	0,0147
Schwefels. Kali	1,0665	Kieselsäure	0,6192
Phosphors. Natron	0,0018	Fixe Bestandtheile	50,4824
Chlornatrium	16,9080	Kohlensäure, halbgeb.	13,6856
Jodkalium	0,0094	„ frei	13,2153
Kohlens. Kalk	3,6081		

Die freie Kohlensäure beträgt in 10,000 Vol. Wasser 7131 Vol. bei der Temperatur der Quelle.

Ebriach.

Der Sauerbrunnen von Ebriach in Kärnthen enthält nach H. Allemann (1) in 10,000 Th. :

Spec. Gew. 1,00665. — Temp. 7°.

Schwefels. Kali	0,478	Thonerde	0,034
„ Natron	0,879	Phosphors. Thonerde	0,015
Chlornatrium	0,604	Kieselsäure	0,781
Kohlens. Natron	32,997	Organ. Subst.	1,520
„ Lithion	0,087	Fixe Bestandtheile	53,729
„ Magnesia	6,439	Kohlensäure, halbgeb.	21,376
„ Kalk	9,523	„ frei	17,185
„ Eisenoxydul	0,260		

Das Volum der freien Kohlensäure beträgt bei der Quellentemperatur 8966,9 CC.

Siebenbürgische. Sztojka.

Die Mineralquelle von Sztojka in Siebenbürgen enthält nach der Analyse von Jul. Wolff (2) in 10,000 Th., neben Spuren von Manganoxydul, Cäsium- und Rubidiumoxyd :

Spec. Gew. 1,00675. — Temp. 12°.

Chlorkalium	2,753	Kieselsäure	0,174
Chlornatrium	30,818	Eisenoxyd	0,036
Jodnatrium	0,00054	Thonerde und Phosphorsäure	0,0064
Bromnatrium	0,0399	Organ. Subst.	0,679
Kohlens. Natron	16,827	Fixe Bestandtheile	66,2578
„ Lithion	0,091	Kohlensäure, halbgeb.	14,315
„ Kalk	9,705	„ frei	19,982
„ Magnesia	5,728		

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 47; Wien. acad. Anz. 1867, 135; J. pr. Chem. CI, 317; Chem. Centr. 1867, 423; Inst. 1867, 391. — Vgl. auch Jahresber. f. 1861, 1099 (unter G). — (2) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 55; Wien. acad. Anz. 1867, 137; J. pr. Chem. CI, 318; Chem. Centr. 1867, 424; Inst. 1867, 391.

Die beim Auskochen des Wassers erhaltene Kohlensäure beträgt für 10,000 Grm. 7583,3 CC. bei 0° und 1 Meter Druck.

Dalmatische. Spalato.

A. Vierthaler (1) fand bei der Analyse der im Nummulitenkalke von Spalato zu Tage tretenden Schwefelquellen „Cattani“ und „S. Francesco“ für 100 Th. (neben Spuren von Eisenoxyd, Thonerde und Lithion) :

	Quelle Cattani	Quelle S. Francesco
Temp.	25°,5	20°
Spec. Gew.	1,02383	1,02295
Zweifach-kohlens. Kalk	0,0195	0,00805
Schwefels. Kalk	—	0,14513
„ Natron	0,2159	0,18700
Salpeters. „	0,1967	—
Jodnatrium	0,0884	0,00092
Chlornatrium	1,6787	1,98570
Schwefelnatrium	0,0195	0,01105
Chlorcalcium	0,1684	—
Brommagnesium	0,0467	0,01671
Chlormagnesium	0,4552	0,51133
Chlorkalium	0,1244	0,17563
Kieselsäure	0,0634	0,01221
Organische Substanz	0,0085	0,01105
Summe	3,0803	3,06478
Schwefelwasserstoff	0,0040	0,00166.

Französische. Luxeuil.

Dormoy (2) theilt die von Leconte ausgeführten Analysen verschiedener Quellen von Luxeuil mit. Es enthalten darnach (neben Spuren von Jod und Arsen) in einem Liter in Grm.: I. Source de l'aqueduc Nr. 1; II. S. des Benedictins; III. S. du bain des Dames; IV. S. Est ou gélatineuse du bain des Fleurs; V. S. Ouest du bain des Fleurs; VI. S. du bain gradué Nr. 3 et 4 et de l'aqueduc Nr. 2; VII. S. Nr. 1 du bain gradué; VIII. S. du grand bain (eau du réservoir); IX. S. des Cuvettes; X. S. du bain des capucins (melange de trois chaudes); XI. S. du bain des capucins Nr. 1; XII. S. d'Hygie; XIII. S. de Labienus; XIV. S. ferrugineuse du puits romain:

(1) Wien. acad. Ber. LVI (2. Abth.), 463; Wien. acad. Anz. 1867, 220; J. pr. Chem. CII, 381. — (2) Ann. min. [6] XII, 461.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Temperatur	44°,6	37°,8	42°,4	—	—	38°	38°
Anderth.-kohlens. Kali .	0,03084	0,01718	0,04350	0,02621	0,01883	0,02365	0,01748
Chlorkalium	0,01861	0,01428	0,02589	0,05175	0,00427	0,02131	—
Anderth.-kohlens. Natron	—	—	—	—	—	—	0,00114
Schwefels. Natron . .	0,19206	0,16692	0,13716	0,14427	0,07943	0,15464	0,08872
Chlornatrium	0,72957	0,71974	0,72333	0,73042	0,43031	0,70552	0,34641
Kohlens. Kalk	0,04421	0,05924	0,03859	0,03276	0,03223	0,03655	0,03317
„ Magnesia . .	0,00215	0,00081	0,00215	0,00416	0,00237	0,00198	0,00225
Thonerde (Eisenoxyd) .	0,01145	0,00821	0,01385	0,01486	0,00157	0,01374	0,00461
Kieselsäure	0,08649	0,08267	0,09810	0,07982	0,05024	0,07663	0,05007
Organ. Materie . . .	0,03019	0,02590	0,02589	0,01673	0,00873	0,02286	0,01615
Summe .	1,14560	1,09500	1,10846	1,10100	0,62800	1,05690	0,56000
	CC.	CC.	CC.				CC.
Sauerstoff	0,32	0,85	2,26	—	—	—	0,56
Kohlensäure	4,44	3,40	7,54	—	—	—	5,94
Stickstoff	20,84	16,99	25,66	—	—	—	19,44

	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Temperatur	51°,7	42°,4	40°,8	37°,1	29,°3	34°,6	27°,9
Anderth.-kohlens. Kali .	0,02707	0,02532	0,02626	0,01773	0,00980	0,01476	0,01909
Chlorkalium	0,04340	0,00350	—	—	0,00614	0,01221	—
Anderth.-kohlens. Natron	—	—	0,00171	0,00286	—	—	—
Schwefels. Natron . .	0,16466	0,10932	0,10766	0,10212	0,02437	0,05029	0,06865
Chlornatrium	0,66050	0,57168	0,54540	0,30750	0,12185	0,18721	0,23596
Chlormagnesium . . .	—	—	—	—	—	0,00426	—
Kohlens. Kalk	0,05670	0,05336	0,04981	0,02127	0,04291	0,04180	0,04011
Kohlens. Magnesia . .	0,00417	0,00323	0,00337	0,00233	0,01197	0.00895	0,00990
Fluorcalcium	—	—	—	—	—	—	0,00239
Thonerde (Eisen-, Manganoxyd)	0,00838	0,00299	0,00692	0,01118	0,00499	0,00501	0,00939
Kieselsäure	0,11371	0,06832	0,07522	0,05404	0,03000	0,04000	0,04100
Organ. Materie . . .	0,02539	0,01622	0,02464	0,02138	0,00444	0,01140	0,00911
Summe .	1,10400	0,85400	0,84100	0,54040	0,25700	0,37600	0,44060
	CC.	CC.	CC.		CC.		CC.
Sauerstoff	0,54	1,70	2,98	—	4,86	—	0,42
Kohlensäure	4,86	5,10	14,04	—	12,41	—	30,58
Stickstoff	14,05	15,31	18,30	—	14,24	—	9,42

Englische. Harrogate.

S. Muspratt (1) fand bei einer erneuten Analyse des 1854 von A. W. Hofmann (2) untersuchten Wassers der

(1) Chem. News XV, 244; J. pr. Chem. CIII, 446. — (2) Jahresber. f. 1854, 769; vgl. auch die Angaben von R. H. Davis im Jahresber. f. 1866, 997.

Montpellier saline Chalybeate spring von Harrogate die nachstehende Zusammensetzung für eine Gallone in Granen (neben Spuren von kohlens. Manganoxydul, Ammoniak, Chlorstrontian und Chlorlithium) :

Kohlens. Eisenoxydul	3,719	Chlormagnesium	81,560
„ Kalk	21,011	Chlorkalium	6,916
„ Magnesia	2,074	Chlorbaryum	6,364
Chlornatrium	700,500	Kieselsäure	0,438
Chlorcalcium	168,450	Fixe Bestandtheile	991,032.

An Gasen enthält das Wasser in einer Gallone in Kubikzollen :

CO_2	CH_4	O	N	Summe
21,33	2,74	0,77	5,92	30,76.

Russische. Stolypin.

Das Eisenwasser von Stolypin enthält nach der Analyse von C. Schmidt (1) in 10,000 Th. :

Spec. Gew. 1,00345 bei 19°. Temp. 9°,4.

Schwefels. Rubidiumoxyd	0,00458	Zweif. kohlens. Kalk	0,5657
„ Kali	0,0998	„ „ Magnesia	4,2274
„ Natron	4,3856	„ „ Eisenoxydul	0,7264
Chlornatrium	22,0690	„ „ Manganoxydul	0,0090
Chlorlithium	0,00036	Thonerde	0,0021
Chlorcalcium	4,5457	Kieselsäure	0,0440
Bromcalcium	0,0740	Kohlensäure, frei	1,0494
Jodcalcium	0,000037	Summe	37,7944.
Phosphors. Kalk	0,000029		

Der schwarzgraue, breiartige Schlammabsatz des Wassers enthält in 1000 Th. :

Lösliche Soolsalze	FeS u. FeS_2	Fe_2O_3	CaO, CO_2	MgO, CO_2	X*)	Y**)	Wasser
1,58	0,77	53,08	18,71	5,32	364,15	13,21	543,19

*) Untergrundsilicate und Sand. — **) Org. Substanz (Algen, Detritus u. s. w.).

Druskeniki.

G. Björklund und A. Casselmann (2) untersuchten verschiedene Quellen des Badeorts Druskeniki, am Ausfluſs der Rotnitschanka in den Niemen im Gouv. Grodno. Es enthält danach auf 3 Liter Wasser in Grm. A die Quelle

(1) Mélanges physiques et chimiques tirées du Bull. de l'acad. imp. des sciences de St. Petersburg VII, 427; Petersb. acad. Bull. XII, 1. — Vgl. die Analyse des Schwefelwassers von Stolypin, Jahresber. f. 1865, 940. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VI, 89.

Nr. 2; B die Quelle im Constantinowschen Bassin; C die Quelle am Flusse Rotnitschanka; D die Mutterlauge:

	A	B	C	D
Chlornatrium . . .	13,811	14,312	5,146	43,230
Chlorcalcium . . .	4,782	8,200	4,485	1156,530
Chlormagnesium . .	1,958	2,556	0,625	907,160
Chlorkalium . . .	0,010	0,018	0,019	3,300
Chlorlithium . . .	Spur	Spur	Spur	Spur
Bromnatrium . . .	—	—	—	131,890
Jodmagnesium . . .	—	—	—	Spur
Schwefels. Kalk . .	1,057	0,562	0,520	—
" Strontian .	Spur	Spur	Spur	—
Kohlens. Kalk . .	0,762	0,770	0,450	—
" Magnesia .	0,351	0,391	0,041	—
" Eisenoxyd .	0,021	0,027	0,034	—
Thonerde	0,020	0,026	0,052	—
Kieselerde	0,075	0,081	0,090	—
Organische Substanz	0,033	0,047	0,022	—
Fixe Bestandtheile	22,880	26,990	11,484	2262,110
Freie Kohlensäure	166 CC.	165 CC.	168 CC.	—
Spec. Gew. . . .	1,0069	1,0078	1,0049	1,400

Gase kaukasischer Thermen.

Abich (1) theilt die von C. Schmidt ausgeführte Analyse der Gase mit, welche der heifsen Schwefelquelle von Michailow im Kaukasus entströmen. Dieselben enthalten in Volumprocenten:

SH_2	$\Theta\Theta_2$	Θ	ΘH_4	Θ_2H_4 u. H	N	Summe
0,222	13,107	0,130	46,144	0	40,397	100.

Von den früher (2) untersuchten, auf den Halbinseln Kertsch, Taman und Apscheron der Erde entströmenden Gasen unterscheidet sich das Gas der Quelle von Michailow durch seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff und durch das Nichtvorhandensein von ölbildendem Gas und Wasserstoff.

Mexicanische.

Einer Mittheilung von E. G. Lambert (3) über die Zusammensetzung mexikanischer Trink- und Mineralwasser entnehmen wir die nachstehenden Analysen der Schwefelquelle von Monterey und mehrerer Quellen der Marias-

(1) Petersb. acad. Bull. XI, 397. — (2) Jahresber. f. 1855, 1003. — (3) Ann. chim. phys. [4] XII. 309.

Inseln (zwischen Saint-Blas und Mazatlan). Die Schwefelquelle von Monterey enthält (neben Spuren von Eisen und einer nicht bestimmten Menge organischer Substanz) auf ein Liter in Grm.:

Chlornatrium	0,074	Schwefels. Kalk .	0,104
Chlorcalcium	0,010	Kiesels. Thonerde .	0,027
Chlormagnesium . . .	0,019	„ Kalk . .	0,085
Zweifach-kohlens. Kalk .	0,207	Schwefelwasserstoff	0,0027
„ „ Natron	0,025	Kohlensäure (frei)	0,167 Liter.

Die Quellen der Marias-Inseln enthalten (neben merklichen Mengen von Eisen, Thonerde und organischer Materie) auf ein Liter in Grm.:

	Schwefelquellen			Wasser	Trinkwasser	
	de la Tuilerie	de la Casita	de la Valetta	de la Magdalena	de la Casita	de la Valetta
Schwefelwasserstoff . .	0,02164	0,01887	0,00541	—	—	—
Kieselsäure	0,07500	0,13300	0,03400	0,200	0,100	0,075
Kohlens. Kalk . . .	0,25300	0,09800	0,30300	—	0,118	0,109
„ Natron . . .	0,19600	2,69900	0,28900	0,374	0,357	0,437
Schwefels. Kalk . . .	0,05700	—	—	1,398	—	0.086
Chlornatrium	0,14200	0,10200	0,28500	0,650	0,102	0,263
Schwefels. Natron . . .	—	0,09200	Spur	0,855	0,122	—
Summe . .	0,74464	3,13800	0,91600	3,477	0,799	0,970

Meteorite. Anatomie der Meteorite.

Daubrée (1) hat nachstehende, für das Studium der Anatomie der Meteoreisen wichtige Beobachtungen mitgetheilt. Taucht man eine polirte Platte des Meteoreisens von Charcas oder von Caille in eine Lösung von schwefels. Kupfer, so bildet sich zuerst ein auf noch weifsem Grund kupferroth erscheinendes Netz von Schreibersit-Nadeln und unmittelbar darauf umgiebt sich jede Nadel mit einem nach der inneren wie äufseren Seite scharf begrenzten Ring oder einer Aureole von Kupfer.

(1) Compt. rend. LXIV, 685; Instit. 1867, 106.

Anatomie der Meteorite.

Kaum haben sich diese Aureolen gebildet, so überziehen sich die noch freien Stellen der Fläche ebenfalls mit Kupfer. Dieser letztere Ueberzug läfst sich nicht durch Reiben, wohl aber durch Behandeln mit Ammoniak entfernen und die Fläche des Meteoreisens zeigt dann (noch deutlicher wenn man die Verkupferung in dem Augenblick, wo die Aureolen entstehen, unterbricht und das überschüssige Kupfersalz durch Waschen mit viel Wasser hinwegnimmt) eine von den Widmannstätten'schen Figuren wesentlich verschiedene, von Daubrée als Ausgangsnetz (reseau de départ) bezeichnete Structur. Man erkennt die langen, parallelen, lebhaft glänzenden, von der Aureole umgebenen Schreibersit-Nadeln auf der feinkörnigen grauen Grundmasse. — Um zu erkennen, ob in einem Meteorstein, der gleichzeitig Silicate und metallische Theile enthält, das Eisen als zusammenhängende Masse oder in isolirten Körnern vorhanden ist, empfiehlt Daubrée (1) ein rasch zum Rothglühen erhitztes Stück des Steins unter kaltem Wasser oder (zur völligen Verhinderung der Oxydation des Metalls) unter Quecksilber abzuschrecken. Er fand so, dafs das Eisen in dem Meteorit von Sierra de Chaco in einzelnen Körnern, in dem von Atacama dagegen als zusammenhängende und von Silicatkörnern durchsäete Masse enthalten ist. In dem Meteorit von Rittersgrün sind dagegen das Silicat wie das Eisen als zusammenhängende und in einander verwachsene Massen vorhanden.

Wasserstoffgehalt.

Th. Graham (2) hat, im Anschlufs an Seine Untersuchungen (3) über das Absorptionsvermögen der Metalle für Wasserstoff, nachgewiesen, dafs dieses Gas auch in dem Meteoreisen eingeschlossen ist. Das nach der Analyse

(1) Compt. rend. LXV, 148. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XV, 502; Phil. Mag. [4] XXXIV, 239; Chem. News XV, 273; Compt. rend. LXIV, 1067; Bull. soc. chim. [2] VIII, 164; N. Arch. ph. nat. XXIX, 239; J. pharm. [4] VI, 437; Pogg. Ann. CXXXI, 151; J. pr. Chem. CII, 191; Zeitschr. Chem. 1867, 475; Zeitschr. anal. Chem. VI, 416; Chem. Centr. 1867, 973. — (3) Jahresber. f. 1866, 48.

Wasserstoffgehalt.

von Wehrle (1) neben Spuren Kupfer 90,88 pC. Eisen, 8,45 pC. Nickel und 0,66 pC. Kobalt enthaltende Meteoreisen von Lenarto liefert beim Erhitzen in einer (mit einem Sprengel'schen Vacuumapparat in der Kälte luftleer gemachten) Porcellanröhre ein Gas, welches fast nur aus Wasserstoff besteht. Ein Stück dieses Meteoreisens von dem Gewicht 45,2 Grm. und dem Vol. 5,78 CC. entwickelte bei 2½ stündigem Glühen 16,53 CC. (das 2,85fache Vol.) Gas, von dem die erste wie Wasserstoff brennende Portion (5,38 CC.) weder Kohlensäure noch einen durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoff enthielt; die zweite Portion (9,64 CC.) bestand aus 85,68 pC. Wasserstoff, 4,46 pC. Kohlenoxyd und 9,86 pC. Stickstoff. — In dem Gas, welches von gewöhnlichem Eisen in einem Kohlenfeuer absorbirt wird, ist Kohlenoxyd der vorherrschende Bestandtheil. 23 Grm. (3,01 CC.) Hufeisennägel lieferten beim Erhitzen in der angegebenen Weise in 4½ Stunden 7,98 CC. (das 2,66fache des Vol.) an Gas, welches in der ersten Portion 35 pC. Wasserstoff, 50,3 pC. Kohlenoxyd, 7,7 pC. Kohlensäure und 7 pC. Stickstoff enthielt. — Da im Lichte der Fixsterne Wasserstoff nachgewiesen ist und dieses Element nach Secchi auch den Hauptbestandtheil einer zahlreichen Klasse von Sternen ausmacht, von denen α Lyrae (Vega) der Typus ist, so vermuthet Graham, dafs das Lenartoeisen aus einer Wasserstoffatmosphäre stamme, die dichter als die unserige sein müsse, da das Schmiedeeisen unter dem Druck von einer Atmosphäre nicht mehr als sein gleiches Vol. Wasserstoff absorbire.

Kohlenstoffgehalt.

H. B. Geinitz (2) spricht sich bezüglich des Gehalts an Kohlenstoff und bituminösen Substanzen in Meteorsteinen dahin aus, dafs zwar graphitischer oder amorpher Kohlenstoff als Urkohlenstoff darin enthalten sein könne, der Gehalt an Wasser, an humusartigen oder bituminösen

(1) Berzelius' Jahresber. XV, 285. — (2) Jahrb. Min. 1867, 724.

Stoffen und an Ammoniak aber terrestrischen Ursprungs sei und dafs somit diese Bestandtheile weder auf einen Wassergehalt noch auf organisches Leben im Weltraum zu schliefsen berechtigen.

Classification.

Auf eine von Ch. U. Shepard (1) gegebene neue Classification der Meteoriten müssen wir verweisen, ebenso auf die von Daubrée (2) für die Meteoritensammlung des Pariser Museums angenommene.

Nachrichten über Meteoritenfälle.

W. v. Haidinger (3) hat die Tageszeiten von 126 Meteoritenfällen vergleichend zusammengestellt.

W. v. Haidinger (4) hat Bemerkungen über den am 13. Nov. 1835 zu Simonod in der Gemeinde Belmont, Dép. de l'Ain, gefallenen Meteoriten mitgetheilt.

G. Rose (5) giebt eine Beschreibung der am 9. Juni 1866 zu Knyahinya in Ungarn gefallenen und dem Berliner mineralogischen Museum von der Ungarischen Academie zum Geschenk gemachten Meteorsteine.

Augeraud (6) berichtet über einen Aërolithenfall, welcher am 9. Juni 1867 Abends in der Ebene von Tadjera (Amer Guebala), 15 Kilometer südöstlich von Setif in Algerien statt fand.

Daubrée (7) gab eine genaue Beschreibung der 625 Kilogrm. schweren Meteoreisenmasse von Caille (Alpes-Maritimes) und der 1867 nach Paris gebrachten, 780 Kilogrm. wiegenden von Charcas, San-Luis-de-Potosi (Mexico).

A. Kuhlberg (8) theilt die Analyse und die Beschreibung der nachstehenden Meteoriten mit:

Meteorit von Nerft.

I. Meteorit von Nerft in Kurland, vom 31. März (12. April) 1864; die Analyse dieses Meteoriten, von welchem ein 5644 Grm. schweres Stück (spec. Gew. 3,555

(1) Sill. Am. J. [2] XLIII, 22; Jahrb. Min. 1867, 719. — (2) Compt. rend. LXV, 60. — (3) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 131, 185. — (4) Wien. acad. Ber. LV (2. Abth.), 127. — (5) Berl. acad. Ber. 1867, 203. — (6) Compt. rend. LXV, 240. — (7) Compt. rend. LXIV, 683. — (8) Arch. für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands (erste Serie) IV, 1.

bei Pohgel, ein anderes 4703 Grm. schweres (spec. Gew. 3,4341) bei Swajahn gefunden wurde, ergab im Mittel A für die Gesammtzusammensetzung; B für die einzelnen Bestandtheile :

	S	Fe	P	SiO_2	Chromeisen	FeO	MgO	Al_2O_3
A	2,022	8,364	0,048	39,997	0,649	15,986	25,595	3,524

	Ni(Co)	CaO	Mn	MnO	KO	NaO	Summe
A	1,316	0,046	0,097	0,026	0,078	0,651	98,399.

	Einfach-Schwefeleisen	Phosphor-nickeleisen	Chrom-eisenstein	Silicate	Summe
B	5,560	6,258	0,649	85,905	98,399.

Die 85,905 pC. der Silicate bestanden zu 46,551 pC. aus einem durch Säuren zersetzbaren Silicat von der Formel des Olivins, zu 29,090 pC. aus durch Säuren nicht zersetzbarem Augit und zu 10,264 pC. aus einem Thonerde-Alkali-Silicat von unbestimmter Formel.

Von Honolulu.

II. Meteorit von Honolulu auf Owahu (Sandwichsinseln), nach Kotzebue's Beschreibung am 14. September 1825 gefallen. Spec. Gew. 3,5309. Die Analyse gab :

	S	Fe	P	SiO_2	X *)	FeO	MgO	Al_2O_3	Ni	Mn	NaO	KO	Summe
A	2,29	6,45	0,04	39,65	1,35	19,15	24,51	1,93	1,68	0,21	0,88	Spur	98,09.

*) Chromeisenstein.

	Einfach-Schwefeleisen	Phosphor-nickeleisen	Chrom-eisenstein	Silicate	Summe
B	6,30	4,32	1,35	86,12	98,09.

Die 86,12 pC. der Silicate zerfallen in 47,88 pC. Olivin, 30,85 pC. Augit und in 7,39 pC. eines Thonerde-Natron-Silicats von der Formel des Oligoklases.

Von Bachmut.

III. Meteorit aus dem Gouvernement von Ekaterinoslaw in Südrufsland, am 3. Februar 1814 in dem Bachmuter District gefallen (1). Spec. Gew. 3,563. Zwei Analysen dicht neben einander liegender Stücke ergaben :

(1) Vgl. auch die Analyse von Wöhler, Jahresber. f. 1862, 830.

		S	Fe	P	SiO_2	X*)	FeO	MgO
A	a	2,516	8,105	0,042	40,209	0,644	22,374	20,115
	b	2,211	8,928	0,051	38,971	0,939	15,236	26,625
		Al_2O_3	Ni(Co)	CaO	Mn	MnO	NaO	KO	Summe
	a	2,884	1,195	0,069	0,228	0,036	0,519	Spur	98,936
	b	2,554	1,298	Spur	0,185	0,045	0,734	—	97,782

*) Chromeisenstein.

	Einfach-Schwefeleisen	Phosphor-nickeleisen	Chrom-eisenstein	Silicate	Summe
B a	6,919	5,167	0,644	86,209	98,936
B b	6,108	6,570	0,939	84,165	97,782

Die Silicate bestanden zu 44,391 bis 43,524 pC. aus Olivin, zu 31,861 bis 30,754 pC. aus Augit und zu 9,954 bis 9,888 pC. aus einem Thonerde-Natron-Silicat von unsicherer Constitution.

Von Lixna.

IV. Meteorit von Lixna, am 30. Juni 1820 bei dem Dorfe Lasdani unfern Lixna und nicht weit von Dünaburg gefallen; früher schon von Grotthuss (1) und Laugier analysirt. Spec. Gew. 3,733 bis 3,721. Die von Kuhlberg ausgeführte Analyse ergab im Mittel :

	S	Fe	P	SiO_2	X*)	FeO	MgO	Al_2O_3
A.	2,124	16,948	0,141	36,458	0,695	13,154	25,073	2,517
	Ni(CO)	CaO	Mn	MnO	NaO	KO	Summe	
	1,707	Spur	0,414	0,029	0,719	Spur	99,974	

*) Chromeisenstein.

	Einfach-Schwefeleisen	Phosphor-nickeleisen	Chrom-eisenstein	Silicate	Summe
B	5,841	15,493	0,695	77,945	99,974.

Die Silicate zerfallen in 39,526 pC. Olivin, 32,106 pC. Augit und in 6,312 pC. eines Thonerde-Natron-Silicats.

Von Prambanan.

E. H. von Baumhauer (2) theilt die von Ihm selbst (A), sowie von A. H. van der Boon Mesch (B u. C.) ausgeführten Analysen eines Meteoreisens von Prambanan, (Distr. Soerakarta, Java) mit, von welchem die etwa einen Cubikmeter messende Hauptmasse noch in Soerakarta aufbewahrt wird. Das mit einem dünnen schwärzlichen Ueberzug bedeckte und auf der polirten Fläche nach der Ein-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 989. — (2) Archives néerland. des sciences exactes et naturelles I, 465.

wirkung von Salpetersäure die Widmanstädten'schen Figuren zeigende Stück hatte das spec. Gew. 7,831 bis 7,481 und enthielt :

	Fe	Ni	X *)	Summe
A	96,71	2,88	0,43	100,00
B	93,77	5,91	0,31	100,00
C	94,95	4,83	0,22	100,00

*) Spuren von Kobalt, Silicium und Verlust.

Vom Cap.

E. H. von Baumhauer und F. Seelheim (1) fanden bei einer Analyse des schon von Uricoechea (2) untersuchten Meteoreisens vom Cap der guten Hoffnung :

Fe	Ni	Co	P	Cu	Summe
82,77	14,32	2,52	0,26	Spur	99,87.

Von Russel-Gulch und Bear Creek.

J. L. Smith (3) bezeichnet das im Jahresber. f. 1866, 1010 erwähnte Meteoreisen von Russel Gulch, Colorado, als „Russel-Gulch-Meteoreisen", und ein zweites, in demselben Territorium bei Bear Creek unweit Denver aufgefundenes (5) als „Bear-Creek-Meteoreisen". Dieses letztere wiegt 500 Pfund, ist grob krystallinisch, zeigt silberglänzende Blätter und enthält Magnetkies, Schreibersit und Nickeleisen. Die von Smith ausgeführte Analyse ergab A für den Magnetkies; B für das Nickeleisen :

	S	Fe	Ni	X *)	Summe
A	35,08	61,82	0,41	1,81	99,12

	Fe	Ni	Co	Cu	P	Summe
B	83,89	14,06	0,83	Spur	0,21	98,99

*) Unlösl. Rückstand.

Von Bonanza.

Ch. U. Shepard (5) fand in dem im Jahresber. f. 1866, 1007 erwähnten Meteoreisen von Bonanza, Cohahuila in Mexico (von welchem einige der kleineren Massen zwischen 2000 und 3000 Pfund wiegen sollen), 97,9 pC. Eisen und 2,1 pC. Nickel, mit Spuren von Chrom, Kobalt, Magnesium und Phosphor. Das spec. Gew. ist = 7,825.

(1) Archives néerland. des sciences exactes et naturelles II, 337. — (2) Jahresber. f. 1864, 917. — (3) Sill. Am. J. [2] XLIII, 66; J. pr. Chem. CI, 500; Chem. Centr. 1867, 784. — (4) Vgl. Sill. Am. J. [2] XLII, 286. — (5) Sill. Am. J. [2] XLIII, 384; Chem. Centr. 1867, 784.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal. bedeutet Analyse.
Anw. " Anwendung.
Atomw. " Atomwärme.
Best. " Bestimmung.
Bild. " Bildung.
Const. " Constitution.
Dampfd. " Dampfdichte.
Darst. " Darstellung.
Einw. " Einwirkung.
Erk. " Erkennung.
Krystallf. " Krystallform.
lat. Dampfw. " latente Dampfwärme.
lat. Schmelzw. " latente Schmelzwärme.
Lösl. " Löslichkeit.
Pseudom. " Pseudomorphose.
Schmelzp. bedeutet Schmelzpunkt.
Siedep. " Siedepunkt.
Spannkr. " Spannkraft.
sp. G. " specifisches Gewicht.
sp. W. " specifische Wärme.
Transpz. " Transpirationszeit.
Umwandl. " Umwandlung.
Untersch. " Unterscheidung.
Unters. " Untersuchung.
Verb. " Verbindung.
Verh. " Verhalten.
Vork. " Vorkommen.
Zers. " Zersetzung.
Zus. " Zusammensetzung.

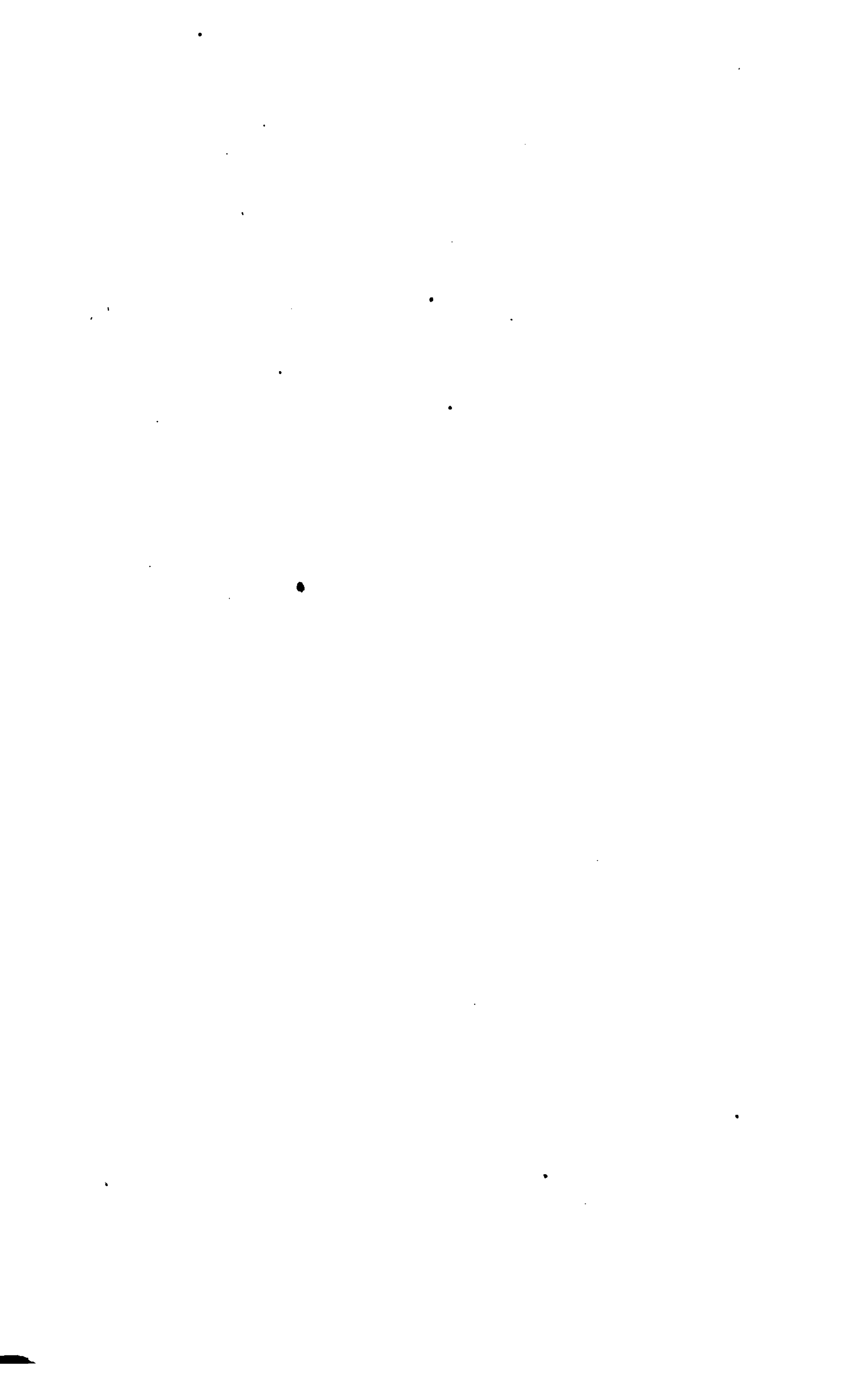
Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Berichtigungen.

Seite 124 Zeile 16 von unten lies J. P. Cooke statt J. S. Cooke.
„ 187 „ 1 „ oben „ E. T. Chapman statt E. F. Chapman.
„ 225 „ 16 „ „ „ Fünffach - Fluorantimon statt Fünffach - Fluornatrium.
„ 274 „ 9 „ unten „ Ann. Ch. Pharm. CXLV statt Ann. Ch. Pharm. CXLIV.
„ 302 „ 9 „ oben geht das Citat (1) auf Weith.
„ 396 „ 13 „ „ „ $C_5H_{10}O_2$ statt $C_5H_{12}O_2$.
„ 411 „ 5 „ unten „ $C_{20}H_{30}N_4O_9$ statt $C_{30}H_{30}N_2O_9$.
„ 416 „ 7 „ oben „ $1^1/_2$ Th. statt $1^1/_2$.
„ 507 „ 2 „ unten „ $C_{27}H_{29}N_3$ statt $C_{38}H_{29}N_3$.
„ 571 „ 4 „ oben „ CH_3-$CClJ$-CH_3 statt CH_3-$CClJ$-CH_3.
„ 625 „ 15 „ „ „ $C_6H_8N_2ClO$ statt $C_8H_8N_2ClO$.
„ 634 „ 21 „ „ „ $3\,C_6H_5Cl + 2\,SO_2$ statt $2\,C_6H_5Cl + 2\,SO_2$.
„ 645 „ 14 „ „ „ $2\,C_6H_6 + 2\,C_6H_4Cl_2O_2 + Cl_2O_2$ statt $2\,C_6H_6 + C_6H_4Cl_2O_2 + Cl_2O_2$.
„ 688 „ 4 „ „ „ $CH_3J + C_6H_6O_2$ statt $C_8H_3J + C_6H_6O_2$.
„ 717 „ 16 in der Gleichung lies $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}HgO$ statt $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_8\end{matrix}\right\}HgO$.
„ 853 „ 6 von unten lies $6\,MoCy_2S_3$ statt $6\,MoCy_2S_4$.
„ 905 „ 5 „ „ „ III. $CaCO_3 + C$ statt $CaCO_3 + 2\,C$.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.








WIDENER LIBRARY
HX PPDL A


CoLibri


04
LDPE


CoLibri

